

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

UM MODELO DE "CLUSTER" MOLECULAR
PARA SÓLIDOS IÔNICOS: Na^+Cl^-

Luiz Marco Brescansin

Tese apresentada ao IFGW
da UNICAMP como parte
dos requisitos para ob-
tenção do título de
Doutor em Ciências.

AGRADECIMENTOS

- Aos orientadores L.G.Ferreira e N.J. Parada, sem cuja participação efetiva a realização deste trabalho teria sido impossível;

- Aos operadores, analistas e a todo o pessoal do Centro de Computação da UNICAMP, cuja ajuda no longo trabalho de computação foi de um valor inestimável;

- À senhorita Angela Maria Prado, pelo excelente trabalho de datilografia;

- À senhorita Martha S.S. Oliveira, pela cuidadosa elaboração das figuras;

- Ao CNPq, pelo apoio financeiro;

- Aos amigos H. Closs, Paulo S. Guimarães e Caio M.C. Castilho, pelas constantes e proveitosas discussões;

- E a todos que de qualquer forma contribuíram para a minha formação e me ajudaram neste trabalho,

MEU MUITO OBRIGADO.

A meus pais

RESUMO

Neste trabalho estudamos a estrutura eletrônica do Na^+Cl^- , que é um isolante de "gap" direto relativamente grande ($\sim 8\text{eV}$), através do método SCF- X_α . Propomos uma nova maneira de calcular o potencial do "cluster", impondo que ele tenha as mesmas características do potencial no cristal.

Com o potencial autoconsistente calculado no "cluster", resolvemos a equação de Schrödinger no cristal, utilizando o método KKR (ou APW) e comparamos as bandas de energia obtidas com os resultados experimentais disponíveis.

ABSTRACT

In the present work we study the electronic structure of Na^+Cl^- , an insulator with a relatively large direct gap ($\sim 8\text{eV}$), using the SCF- X_α method. A new way of calculating the cluster potential is proposed, by imposing that it has the same features as the crystal potential.

With the calculated self-consistent cluster potential, we solve Schrödinger's equation in the crystal, through the KKR (or APW) method and we compare the resulting energy bands with the available experimental results.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

página

CAPÍTULO I

I-1. Introdução.....	1
----------------------	---

CAPÍTULO II

II-1. O método SCF- $X\alpha$	4
-------------------------------------	---

II-2. Aplicação do método SCF- $X\alpha$ ao Na^+Cl^-	16
--	----

II-2.1. Preliminares.....	17
---------------------------	----

II-2.2. A autoconsistência do Na^+Cl^-	20
--	----

II-2.3. Resultados dos "clusters" moleculares e sua interpretação.....	24
---	----

CAPÍTULO III

III-1. O método SCF- $X\alpha$ cristalino.....	35
--	----

III-2. Montagem do potencial cristalino.....	38
--	----

III-3. Resultados dos "clusters" cristalinos.....	46
---	----

CAPÍTULO IV

IV-1. Aplicação dos resultados de "clusters" em cristais.....	54
--	----

IV-2. Resultados do método KKR.....	56
-------------------------------------	----

CAPÍTULO V

V-1. Conclusões.....	68
----------------------	----

APÊNDICE A-1.....	71
-------------------	----

BIBLIOGRAFIA.....	76
-------------------	----

ÍNDICE DE TABELAS

	<u>página</u>
II-1. Distribuição das camadas de vizinhos, consideradas em torno do íon de cada "cluster".....	18
II-2. Características do "cluster" 1Na ⁺ 6Cl ⁻ 12Na ⁺ 8Cl ⁻ (MNa ⁺ 1).....	23
II-3. Características do "cluster" 1Cl ⁻ 6Na ⁺ 12Cl ⁻ 8Na ⁺ (MCl ⁻ 1).....	24
II-4. Características do "cluster" 1Cl ⁻ 6Na ⁺ (MCl ⁻ 2).....	24
II-5. Resultados da autoconsistência do "cluster" 1Na ⁺ 6Cl ⁻ 12Na ⁺ 8Cl ⁻ (MNa ⁺ 1).....	26
II-6. Resultados da autoconsistência do "cluster" 1Cl ⁻ 6Na ⁺ 12Cl ⁻ 8Na ⁺ (MCl ⁻ 1).....	27
II-7. Resultados da autoconsistência do "cluster" 1Cl ⁻ 6Na ⁺ (MCl ⁻ 2).....	28
II-8. Concentração dos orbitais nas regiões do "cluster" 1Cl ⁻ 6Na ⁺ (MCl ⁻ 2).....	28
II-9. Concentração dos orbitais nas regiões do "cluster" 1Na ⁺ 6Cl ⁻ 12Na ⁺ 8Cl ⁻ (MNa ⁺ 1)..	31
II-10. Concentração dos orbitais nas regiões do "cluster" 1Cl ⁻ 6Na ⁺ 12Cl ⁻ 8Na ⁺ (MCl ⁻ 1)..	32
III-1. Características do "cluster" CC1 ⁻ 1.....	46
III-2. Características do "cluster" CC1 ⁻ 2.....	47
III-3. Resultados da autoconsistência do "cluster" 1Cl ⁻ 6Na ⁺ 12Cl ⁻ 8Na ⁺ (CC1 ⁻ 1).....	48
III-4. Resultados da autoconsistência do "cluster" 1Na ⁺ 6Cl ⁻ 12Na ⁺ 8Cl ⁻ (CNa ⁺ 1).....	49

III-5. Concentração dos orbitais nas regiões do "cluster" $1\text{Cl}^{-}6\text{Na}^{+}12\text{Cl}^{-}8\text{Na}^{+}$ ($\text{CCl}^{-}1$)..	51
III-6. Concentração dos orbitais nas regiões do "cluster" $1\text{Cl}^{-}6\text{Na}^{+}12\text{Cl}^{-}8\text{Na}^{+}$ ($\text{CCl}^{-}2$)..	52
IV-1. Níveis de energia e composição da função de onda em pontos do eixo Δ	57
IV-2. Níveis de energia e composição da função de onda em pontos do eixo Λ	58
IV-3. Níveis de energia e composição da função de onda em pontos do eixo Σ	59
IV-4. Níveis de energia do "gap" calculados pelo método APW.....	63
A1-1. Tabela de caracteres do grupo O_h	73

ÍNDICE DE FIGURAS

página

- II-1. Disposição espacial dos íons constituintes
dos "clusters" de 27 átomos de Na^+Cl^- ..18
- II-2. Níveis de energia do Na^+Cl^- calculados pelo
método SCF- $X\alpha$ ("clusters" moleculares).29
- II-3. Níveis de energia do "cluster" $1\text{Cl}^-6\text{Na}^+(\text{MCl}^-2)$..30
- III-1. Níveis de energia do Na^+Cl^- calculados pelo
método SCF- $X\alpha$ ("clusters" cristalinos).50
- IV-1. Banda de energia do NaCl na direção Δ60
- IV-2. Banda de energia do NaCl na direção Λ61
- IV-3. Banda de energia do NaCl na direção Σ62

CAPÍTULO I

I-1. INTRODUÇÃO

Este trabalho tem um objetivo duplo, qual seja: estudar a estrutura eletrônica de cristais iônicos através da simulação de um cristal real por um agregado de átomos ("clusters") e calcular autoconsistentemente as bandas de energia destes cristais.

O material escolhido é um halogeneto alcalino, o NaCl, que pertence a uma classe de cristais de grande interesse teórico e experimental, pois reúnem alguns comportamentos convenientes ao seu estudo. Ele é um cristal de rede cúbica, de caráter fortemente iônico, implicando numa interação coulombiana forte entre seus íons*.

O "gap" de energia entre a banda de valência e a de condução do NaCl, bem como de outros halogenetos alcalinos, é direto e da ordem de 8eV, o que o torna transparente numa faixa bem grande do espectro, permitindo o estudo de efeito de impurezas. Além disso, por conter dois íons de carga oposta por cela unitária, apresenta forte absorção na região do infravermelho e é um dos protótipos de cristais com ramos de fonons ópticos.

Nos últimos anos, as bandas de energia e propriedades ópticas do NaCl têm sido objeto de grande interesse científico e vários métodos, tanto teóricos como experimentais, vêm sendo empregados para sua compreensão. Existe na literatura uma extensa bibliografia referente a trabalhos sobre estes temas.

* Este material cristaliza-se formando um monocrystal transparente e no seu estado puro tem um sabor fortemente salgado (eis que é fartamente utilizado como condimento de cozinha, onde é vulgarmente conhecido como "sal-zinho").

Os valores experimentais do "gap" de energia do NaCl diferem bastante de trabalho para trabalho: o de ROESSLER e WALKER¹ apresenta para o valor do "gap" experimental o valor de $8,97 \pm 0,07 \text{ eV}$ a 77K, obtido através do espectro da parte imaginária $\epsilon_2(\omega)$ da constante dielétrica. BALDINI e BOSACHI² obtiveram para a transição $\Gamma_1 - \Gamma_{15}$ do NaCl o valor de $8,2 \text{ eV}$ a 55K, através do uso de técnicas de refletividade na região do ultravioleta próximo (5-11eV). GOUT e PRADAL³ medem um "gap" experimental que difere um pouco dos resultados de ROESSLER e WALKER: $8,7 \text{ eV}$.

Também teoricamente os valores calculados para o "gap" diferem bastante de um autor para outro. KUNZ⁴, usando o método OPW com "exchange" de Slater, calcula para o "gap" do NaCl o valor de $7,33 \text{ eV}$. Um trabalho bastante citado é o de PAGE e HYGH⁵ que, usando o método APW, incluíram termos não esféricos no potencial "muffin-tin" e usaram o potencial de "exchange" de Slater multiplicado por um parâmetro α ajustável de modo a reproduzir o resultado experimental da referência 1. Notaram que os termos não-esféricos produzem correções da ordem de $0,4 \text{ eV}$ e é necessário variar o potencial de "exchange" em 10% para produzir aquele ajuste. O método APW foi também usado com sucesso por CLARK e KLIEWER⁶ para o NaCl: o valor do "gap" por eles calculado é de $8,6 \text{ eV}$.

Finalmente, podem-se citar dois importantes trabalhos de revisão sobre halogenetos alcalinos^{7,8}, onde estão compilados e comparados entre si os principais resultados teóricos e experimentais de bandas de energia eletrônicas do NaCl.

O método empregado para estudar as propriedades de um cristal real através de um pequeno agregado é o SCF- $X\alpha$, do qual existe uma extensa bibliografia^{9,10,11,12}. É um método já consagrado no estudo de propriedades eletrônicas em moléculas, mas sua aplicação em sólidos é relativamente recente, tanto no estudo de cristais puros, como no de impurezas num invólucro cristalino.

Em 1975, HERMSTREET^{13,14} aplicou-o no estudo de vacâncias simples no PbS e vacâncias de rede no PbTe e SnTe; no mesmo ano, CARTLING¹⁵ utilizou-o para estudar a estrutura eletrônica do diamante, Si e Ge em "clusters" de até 17 átomos. Mais recentemente, SALAHUB e MESSMER¹⁶ realizaram cálculos de estrutura eletrônica em "clusters" de alumínio de até 43 átomos empregando este método e A.FAZZIO e outros¹⁷ utilizaram-no no cálculo do GaAs.

O Capítulo II deste trabalho é dedicado a uma descrição breve deste método.

No Capítulo III propomos uma nova maneira de obter o potencial de um "cluster", que o torna mais próximo do cristal real e que permite uma interpretação correta para o "gap" entre a banda de condução e a banda de valência para "clusters" com mais de uma camada de átomos.

Uma vez obtido o potencial autoconsistente do "cluster" pelo método SCF-X α , resolvemos a equação de Schrödinger num cristal para obter as bandas de energia do NaCl. O método empregado para isto é o KKR, também já bastante conhecido na literatura e modificado por L.G. FERREIRA¹⁸. Este método vem descrito muito sucintamente no Capítulo IV deste trabalho.

Finalmente, o Capítulo V trata das conclusões sobre os resultados obtidos, das discussões sobre a conveniência do método utilizado para resolver o problema proposto e das perspectivas de sua utilização. Este Capítulo é seguido de um Apêndice, onde se mostram a tabela de caracteres do grupo de simetria dos "clusters" do NaCl(O_h) e uma maneira de como se pode prever o número de níveis de energia associado a um determinado "cluster" possuindo simetria O_h.

CAPÍTULO II

II-1. O MÉTODO SCF-X α : APLICAÇÃO AO Na⁺Cl⁻

O método SCF-X α , que é o tema central deste Capítulo, constitui uma opção muito boa para o cálculo de estruturas eletrônicas e propriedades ópticas de sistemas poliatômicos, quer sejam macromoléculas ou cristais. É um método auto-consistente, de primeiros princípios, que utiliza a aproximação "muffin-tin" para o potencial, o que, aliás, permite uma rápida convergência na equação secular resultante, que é resolvida numericamente, fornecendo os níveis de energia e as funções de onda eletrônicas dos orbitais moleculares.

É usual, na obtenção das soluções das equações de Hartree-Fock, a introdução de um potencial de "exchange" local, em substituição ao termo de "exchange" de Hartree-Fock¹⁹. O método X α , desenvolvido inicialmente por SLATER²⁰, usa esta alternativa e propõe para o potencial de "exchange" um termo da forma:

$$V_{X\alpha}(\vec{r}) = - 6\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (\text{II-1})$$

que depende apenas da densidade de carga eletrônica local e do parâmetro α , que está compreendido entre os limites $\alpha = 2/3$ e $\alpha = 1$.

O parâmetro α foi calculado por SCHWARZ para átomos desde o hidrogênio até o nióbio²¹ e desde o molibdênio até o radônio²², através de um critério que consistia em igualar a energia estatística total $\langle E_{X\alpha} \rangle$ do método X α à energia total $\langle E_{HF} \rangle$ do método Hartree-Fock.

De acordo com o método SCF-X α , consideramos uma pequena parte do cristal constituindo um agregado de átomos, chamado "cluster".

O espaço de um "cluster" é, por sua vez, dividido em três regiões:

- Região I ou região atômica: a região dentro das esferas centradas nos átomos constituintes da molécula ou do cristal;

- Região II ou região interatômica: a região que compreende o espaço entre as esferas atômicas e uma esfera maior (chamada esfera externa) que envolve todo o "cluster";

- Região III ou região extra-molecular: região exterior à esfera externa.

Costuma-se tomar as esferas atômicas vizinhas tangenciando-se, bem como a esfera externa tangenciando as esferas atômicas mais externas. Este não é, contudo, um requisito fundamental no método SCF- $X\alpha$.

O objetivo do método é resolver, em cada região, a equação de Schrödinger de um elétron:

$$[-\nabla^2 + V(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \text{ (unidades atômicas)} \quad (\text{II-2})$$

submetida às condições de contorno do "cluster", que são a continuidade da função de onda e de sua derivada na superfície de cada esfera. O potencial $V(\vec{r})$ compreende uma parte coulombiana e uma parte de "exchange":

$$V(\vec{r}) = V_c(\vec{r}) + V_{X\alpha}(\vec{r}) \quad (\text{II-3})$$

e representa o potencial que um elétron vê no campo dos "caros" e dos outros elétrons do "cluster". Nesta nossa abordagem, os orbitais para os elétrons são tratados sem diferenciação de "spin", isto é, o número de ocupação para um orbital sem degenerescência é dois.

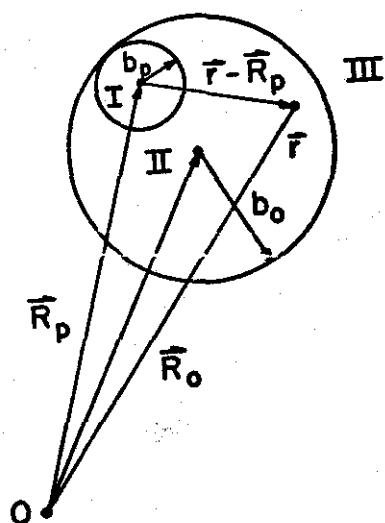
O potencial $V(\vec{r})$ inicial do "cluster" é obtido pela superposição de potenciais atômicos de cada um dos átomos (ou íons) constituintes:

$$V(\vec{r}) = \sum_p V^p (|\vec{r} - \vec{R}_p|) \quad (\text{II-4})$$

onde p indica o índice relativo ao átomo na posição \vec{R}_p .

A solução da equação (II-2) é simplificada pela já referida aproximação "muffin-tin" para o potencial $V(\vec{r})$: segundo ela, faz-se uma média esférica do potencial nas regiões I e III e uma média volumétrica do potencial na região II. É esta aproximação que possibilita uma convergência rápida na expansão das funções $\psi(\vec{r})$ em ondas parciais, de forma que apenas alguns termos são importantes nesta expansão.

Esquemmatizando um "cluster" com suas regiões, adotemos a seguinte nomenclatura:



\vec{R}_0 : posição do centro da esfera externa;

\vec{R}_p : posição do centro da esfera p ;

b_0 : raio da esfera interna;

b_p : raio da esfera p ;

\vec{r} : posição qualquer em relação a O ;

$\vec{r} - \vec{R}_p$: posição em relação à esfera p .

Dentro de cada esfera atômica (região I) o potencial é expandido em uma série de harmônicas esféricas:

$$V_I^p(\vec{r}) = V_{00}(\vec{r}_p) + \sum_{\substack{\ell, m \\ \ell \neq 0}} V_{\ell m}(r_p) Y_{\ell m}(\hat{r}) \quad (\text{II-5})$$

mas tomamos apenas o primeiro termo (parte esfericamente si métrica), podendo os demais serem tratados como perturbação.

Convém lembrar que o primeiro termo da expansão (II-5) inclui não somente a contribuição do átomo no

centro da esfera p como também a contribuição esfericamente simétrica de todos os átomos vizinhos.

Na região II o potencial é tomado como sendo uma constante, que é a média volumétrica do potencial definido por (II-4) na região II:

$$\bar{V}_{II} = \frac{1}{\Omega_{II}} \int_{\Omega_{II}} V(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II-6})$$

Na região III o potencial é de novo tomado como esfericamente simétrico, sendo que agora a média esférica é feita em relação ao centro do "cluster".

Dentro de cada esfera atômica p, os orbitais do "cluster" são expandidos em ondas parciais, em relação ao centro da esfera:

$$\psi_I^p(\vec{r}_p) = \sum_{\ell, m} C_{\ell m}^p u_{\ell}^p(r_p, E) Y_{\ell m}(\hat{r}_p), \text{ para } 0 \leq r_p \leq b_p \quad (\text{II-7})$$

onde:

ℓ, m = índices de momento angular;

$C_{\ell, m}^p$ = coeficientes de expansão em ondas parciais, a serem determinados pelas condições de contorno do "cluster";

$Y_{\ell m}(\hat{r}_p)$ = esférica harmônica correspondente ao par ℓ, m ;

$u_{\ell}^p(r_p, E)$ = solução da parte radial da equação de Schrödinger para uma região de potencial esfericamente simétrico:

$$\left[-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V^p(r) - E \right] u_{\ell}^p(r_p, E) = 0 \quad (\text{II-8})$$

Estas funções $u_{\ell}^p(r_p, E)$ são calculadas numericamente pela solução da equação de Schrödinger, para cada ℓ e para cada valor da energia tentativa E. Elas são finitas para $r=0$.

Para a região III, onde o potencial é também esfericamente simétrico, os orbitais do "cluster" são expandidos em ondas parciais, em relação ao centro do "cluster":

$$\psi_{III}^0(\vec{r}_0) = \sum_{\ell, m} C_{\ell, m}^0 u_{\ell}^0(\vec{r}_0, E) Y_{\ell m}(\hat{r}_0), \text{ para } b_0 \leq r_0 < \infty \quad (\text{II-9})$$

onde:

$$\vec{r}_0 = \vec{r} - \vec{R}_0;$$

$u_{\ell}^0(\vec{r}_0, E)$ = soluções radiais da equação de Schrödinger, anulando-se no infinito, para o potencial da região III;

$C_{\ell, m}^0$ = coeficientes a serem determinados por condições de contorno impostas ao "cluster".

Na região II o potencial é uma constante e então a equação de Schrödinger se reduz a:

$$[\nabla^2 + E - \bar{V}_{II}] \psi_{II}(\vec{r}) = 0, \quad (\text{II-10})$$

que pode ter duas soluções distintas, conforme $E > \bar{V}_{II}$ ou $E < \bar{V}_{II}$.

1ª Solução: $E > \bar{V}_{II}$

Se definirmos $\kappa = (E - \bar{V}_{II})^{1/2}$, temos:

$$[\nabla^2 + \kappa^2] \psi_{II}(\vec{r}) = 0, \quad (\text{II-11})$$

cuja solução pode ser escrita²³ como combinação linear de produtos de harmônicas esféricas por funções de Neuman ou de Bessel, sendo que cada produto é uma solução independente:

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_p \sum_L A_L^p n_{\ell}(\kappa r_p) Y_L(\hat{r}_p) + \sum_L A_L^0 j_{\ell}(\kappa r_0) Y_L(\hat{r}_0), \quad (\text{II-12})$$

onde:

$n_{\ell}(x)$ = função esférica ordinária de Neuman;

$j_\ell(x)$ = função esférica ordinária de Bessel.

L = abreviatura de (ℓ, m)

A_L^p e A_L^0 = coeficientes de expansão em ondas parciais relacionados com os coeficientes C_L^p e C_L^0 de expansão das funções ψ_I e ψ_{III}^0 por meio das condições de contorno do "cluster".

Pode-se interpretar o primeiro termo da expansão (II-12) como ondas esféricas emergentes espalhadas por cada uma das p-ésimas esferas atômicas e o segundo termo como ondas esféricas progressivas convergentes em direção ao centro da esfera externa, espalhadas pela esfera externa do "cluster". Daí o nome do método, como sendo de espalhamento múltiplo, autoconsistente, com parâmetro α de "exchange" variável.

A expressão (II-12) dá a função de onda na região inter-esférica escrita como uma expansão em torno de muitos centros, o que a torna de difícil aplicabilidade, fato este que o método SCF- $X\alpha$ quer evitar. É necessário, pois, fixar nossa atenção numa particular esfera q do "cluster" e escrever a função de onda próxima a ela em função apenas de coordenadas a ela referentes. Isto é, é possível expressar a função de onda na região II do ponto-de-vista de uma das esferas em particular, tomando-a como correspondendo a uma onda incidente sobre ela e uma onda espalhada por esta esfera de referência particular:

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \psi_{II}^I(\vec{r}) + \psi_{II}^S(\vec{r}) \quad (\text{II-13})$$

Para o caso em questão ($E > V_{II}$) pode-se escrever:

$$\psi_{II}^I(\vec{r}) = \sum_L B_L^p j_\ell(\kappa r_p) Y_L(\hat{r}_p) \quad (\text{II-14})$$

$$\psi_{II}^S(\vec{r}) = \sum_L A_L^p n_\ell(\kappa r_p) Y_L(\hat{r}_p) \quad (\text{II-15})$$

É possível relacionar as ondas incidentes em um particular átomo p , através dos coeficientes B_L^p da expressão (II-14) com as ondas espalhadas pelas outras esferas atômicas $q \neq p$ e pela esfera externa, através dos coeficientes A_L^0 da expressão (II-12). Para estabelecer estas relações são necessários teoremas de expansão, que relacionam produtos de esféricas harmônicas com funções de Bessel e Neuman. Estes teoremas encontram-se facilmente na referência 24.

Então é possível relacionar os coeficientes A_L^p e A_L^0 de (II-12) com os coeficientes B_L^p e A_L^p de (II-14) e (II-15), obtendo-se:

$$B_L^p = \sum_q \sum_{L'} G_{LL'}^{pq} A_{L'}^q + \sum_{L'} S_{LL'}^{p0} A_{L'}^0, \quad (\text{II-16})$$

onde:

$$G_{LL'}^{pq} = (1 - \delta_{pq}) 4\pi i^{\ell - \ell'} \sum_{L''} i^{-\ell''} I_{L''}(L, L') n_{\ell''}(\kappa R_{pq}) Y_{L''}(\hat{R}_{pq}) \quad (\text{II-17})$$

e:

$I_{L''}(L, L') = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta Y_{L''}(\theta, \phi) Y_L(\theta, \phi) Y_{L'}(\theta, \phi)$ é a integral de Gaunt.

$$S_{LL'}^{p0} = 4\pi i^{\ell - \ell'} \sum_{L''} i^{-\ell''} I_{L''}(L, L') j_{\ell''}(\kappa R_{p0}) Y_{L''}(\hat{R}_{p0})$$

Retomando (II-13), pode-se então escrever a função de onda na região II como:

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_L A_L^p n_{\ell}(\kappa r_p) Y_L(\hat{r}_p) + \sum_{L, L'} \sum_{\substack{q=0 \\ q \neq p}}^N A_L^q j_{\ell}(\kappa r_p) Y_L(\hat{r}_p) G_{LL'}^{pq}, \quad (\text{II-18})$$

em que N é o número de átomos do "cluster".

A expansão (II-18) não é mais uma expansão em torno de muitos centros, mas sim uma expansão com centro de referência na esfera do átomo p. De uma maneira análoga, pode-se também tomar como referência a esfera externa para expandir $\psi_{II}(\vec{r})$.

Conhecidas as formas das funções de onda nas várias regiões do "cluster", impomos a continuidade de suas derivadas logarítmicas nas fronteiras de cada região; isto é, impomos a continuidade da função de onda definida em (II-18) em um ponto da p-ésima esfera com a derivada logarítmica da função definida em (II-7) e em um ponto da esfera externa com a derivada logarítmica da função definida em (II-9).

Isto nos leva às seguintes relações entre os coeficientes de ondas parciais:

$$A_L^p = t_L^p(E) B_L^p, \quad p = 0, \dots, N \quad (\text{II-19})$$

onde:

$$t_L^p(E) = - \frac{[j_L(\kappa b_p), u_L^p(b_p, E)]}{[n_L(\kappa b_p), u_L^p(b_p, E)]} \quad (E > \bar{V}_{II})$$

$$t_L^0(E) = - \frac{[n_L(\kappa b_0), u_L^0(b_0, E)]}{[j_L(\kappa b_0), u_L^0(b_0, E)]} \quad (E > \bar{V}_{II})$$

onde cada expressão entre colchetes, conhecida como Wronskiano, é definida por:

$$[F(x), G(x)] = F(x) \frac{dG}{dx} - G(x) \frac{dF}{dx}.$$

Agora, com o auxílio da expressão (II-19), impomos a continuidade das funções (II-18), (II-7) e (II-9) nas superfícies das esferas. Isto produz as seguintes relações entre os coeficientes de expansão A_L^p e C_L^p e A_L^0 e C_L^0 :

$$A_L^p = \kappa b_p^2 [j_\ell(\kappa b_p), u_\ell^p(b_p, E)] C_L^p \quad (\text{II-20})$$

$$A_L^0 = \kappa b_0^2 [u_\ell^0(b_0, E), n_\ell(\kappa b_0)] C_L^0 \quad (\text{II-21})$$

Combinando a expressão (II-19) com a expressão (II-16), que dá a relação entre os coeficientes das ondas incidentes numa certa fronteira e os das ondas espalhadas por esta fronteira, obtemos um conjunto de relações de compatibilidade entre os coeficientes A_L^p e A_L^0 . Elas podem ser escritas na forma de um conjunto de equações lineares homogêneas:

$$\sum_q \sum_{L'} [T^{-1}(E)]_{LL'}^{pq} A_{L'}^q - \sum_{L'} S_{LL'}^{p0}(E) A_{L'}^0 = 0 \quad (\text{II-22})$$

$$\sum_q \sum_{L'} S_{LL'}^{0q}(E) A_{L'}^q - \sum_{L'} \delta_{LL'} [t_\ell^0(E)]^{-1} A_{L'}^0 = 0 \quad (\text{II-23})$$

onde:

$$[T^{-1}(E)]_{LL'}^{pq} = \delta_{pq} \delta_{LL'} [t_\ell^p(E)]^{-1} - G_{LL'}^{pq}(E)$$

As equações (II-22) e (II-23) são as equações seculares para o método SCF- $X\alpha$. Nelas, a energia E aparece como um parâmetro e os coeficientes A_L^p e A_L^0 como incógnitas. Os autovalores da energia correspondem aos zeros do determinante da matriz:

$$\begin{bmatrix} [T^{-1}(E)]_{LL'}^{pq} & -S_{LL'}^{p0}(E) \\ S_{LL'}^{0q}(E) & -\delta_{LL'} [t_\ell^0(E)]^{-1} \end{bmatrix} \quad (\text{II-24})$$

2a. Solução: $E < \bar{V}_{II}$

Se definirmos $k = (\bar{V}_{II} - E)^{1/2}$, a equação (II-10) assume a forma:

$$(\nabla^2 - k^2)\psi_{II}(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II-25})$$

Observamos que, com a substituição de κ por ik , a equação (II-11) recai na equação (II-25). Em vez de resolvê-la utilizando funções esféricas ordinárias de Bessel e Neuman com argumentos imaginários, vamos propor, em analogia com (II-12), para $\psi_{II}(\vec{r})$ a seguinte expansão em ondas parciais de multicentros:

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_p \sum_L A_L^p k_\ell^{(1)}(kr_p) Y_L(\hat{r}_p) + \sum_L A_L^0 i_\ell(kr_0) Y_L(\hat{r}_0) \quad (\text{II-26})$$

onde:

$k_\ell^{(1)}(x) = -i^{-\ell} h_\ell^{(1)}(ix) =$ função esférica modificada de Hankel, de primeira espécie;

$i_\ell(x) = i^{-\ell} j_\ell(ix) =$ função esférica modificada de Bessel.

A_L^p e A_L^0 estão relacionados ainda com os coeficientes C_L^p e C_L^0 das funções ψ_I e ψ_{III}^0 por meio das condições impostas às funções de onda do "cluster".

Adotando o mesmo procedimento empregado desde (II-12) até (II-24), podemos encontrar as seguintes relações:

$$t_\ell^p(E) = - \frac{[i_\ell(kb_p), u_\ell^p(b_p, E)]}{[k_\ell^{(1)}(kb_p), u_\ell^p(b_p, E)]} \quad E < \bar{V}_{II} \quad (\text{II-27})$$

$$t_\ell^0(E) = - \frac{[k_\ell^{(1)}(kb_0), u_\ell^0(b_0, E)]}{[i_\ell(kb_0), u_\ell^0(b_0, E)]} \quad E < \bar{V}_{II} \quad (\text{II-28})$$

E as relações entre os A_L e os C_L acima referidas:

$$A_L^p = (-1)^{\ell+1} k b_p^2 [i_\ell(k b_p), u_\ell^p(b_p, E)] C_L^p \quad E < \bar{V}_{II} \quad (\text{II-29})$$

$$A_L^0 = (-1)^{\ell+1} k b_0^2 [u_\ell^0(b_0, E), k_\ell^{(1)}(k b_0)] C_L^0 \quad E < \bar{V}_{II} \quad (\text{II-30})$$

Obtemos ainda que os autovalores da energia correspondem aos zeros do determinante da matriz:

$$\begin{bmatrix} [T^{-1}(E)]_{LL}^{pq}, & -S_{LL}^{p0}(E) \\ S_{LL}^{0q}, & -\delta_{LL} [t_\ell^0(E)]^{-1} \end{bmatrix} \quad (\text{II-31})$$

Onde:

$$[T^{-1}(E)]_{LL}^{pq} = \delta_{pq} \delta_{LL} [t_\ell^p(E)]^{-1} - G_{LL}^{pq}(E); \quad (\text{II-32})$$

$$G_{LL}^{pq}(E) = (1 - \delta_{pq}) 4\pi (-1)^{\ell+\ell'} \sum_{L''} I_{L''}(L, L') k_\ell^{(1)}(k R_{pq}) Y_{L''}(\hat{R}_{pq}) \quad (\text{II-33})$$

$$S_{LL}^{p0}(E) = 4\pi (-1)^{\ell+\ell'} \sum_{L''} I_{L''}(L, L') i_{\ell''}(k R_{p0}) Y_{L''}(\hat{R}_{p0}) \quad (\text{II-34})$$

Uma vez encontrados os autovalores de energia E , podemos calcular os coeficientes A_L^p e A_L^0 através das equações (II-22) e (II-23) (ou das correspondentes para o caso $E < \bar{V}_{II}$) e, assim, determinar a função de onda $\psi_{II}(\vec{r})$ na região interesférica. Com o auxílio das equações (II-20) e (II-21) ou das equações (II-29) e (II-30) podemos calcular os coeficientes C_L^p e C_L^0 e, portanto, as funções de onda $\psi_I(\vec{r})$ e $\psi_{III}^0(\vec{r})$ nas regiões atômicas e extramolecular.

Como não conhecemos a dependência funcional em E dos elementos da matriz (II-24) ou (II-31), a solução

da equação secular é encontrada por tentativa, atribuindo diferentes valores à energia E tomada como parâmetro e considerando como soluções (autovalores) aqueles que anulam o determinante da matriz.

O tamanho da matriz secular é determinado pelo número de átomos que compõem o "cluster" e pelo número de componentes do momento angular (ℓ, m) necessário para atingir a convergência em E . Normalmente tenta-se um cálculo com um $\ell_{\text{máx}}$ pequeno e depois dá-se-lhe um aumento gradativo, até que a inclusão de novos valores de ℓ não implique numa alteração significativa dos autovalores da energia. Em geral, duas ou três ondas parciais por átomo são suficientes, o que já possibilita uma convergência em E de menos de 0,001 Ry. Isto implica que a dimensão da matriz secular seja acentuadamente menor que no caso do método LCAO.

Quando o "cluster" possui simetria, a equação secular correspondente à matriz (II-24) ou (II-31) pode ser simplificada, se expandirmos a função de onda nas regiões I, II e III em combinações lineares de harmônicas esféricas, que constituem bases para as diferentes representações irredutíveis do grupo de ponto do "cluster":

$$\chi_{\ell n}^{\Gamma \alpha j}(\vec{r}) = \sum_m C_{\ell n m}^{\Gamma \alpha j} Y_{\ell m}(\vec{r}) \quad (\text{II-35})$$

onde:

$C_{\ell n m}^{\Gamma \alpha j}$ são coeficientes da expansão, que podem ser gerados pela aplicação de operadores de projeção;

n - é um índice que indica que um particular valor de ℓ pode ocorrer mais do que uma vez numa dada representação irredutível;

p - é o índice da esfera em questão.

Quando se explora a simetria que o "cluster" possa ter, a dimensão da matriz secular, especialmente no caso em que esta simetria é alta, fica significativamente menor que a dimensão da matriz original, pois agora a dimensão da matriz secular para uma dada representação irredutível do grupo de ponto do "cluster" é igual ao número de funções de base usadas nesta representação.

Procedimento Auto-Consistente

O ponto de partida para um cálculo auto-consistente de níveis de energia e funções de onda é a solução da equação (II-2) para um potencial superposto do tipo (II-4), feito esfericamente simétrico nas regiões I e III e constante na região II.

O conjunto inicial das funções radiais $u_l^p(r_p, E)$ é utilizado para determinar a densidade de carga eletrônica em toda a região do "cluster", através de:

$$\rho(r) = \sum_i \omega_i u_i^* u_i \quad (\text{II-36})$$

onde ω_i representa o número de ocupação da i -ésima função de onda. Com esta densidade de carga eletrônica determina-se, pela solução da equação de Poisson, um novo potencial, que é também tomado esfericamente simétrico nas regiões I e III e em média volumétrica (constante) na região II. Toma-se, então, uma média ponderada entre o potencial novo e o inicial e se obtém um novo conjunto de funções de onda. Este processo é repetido até que se obtenha a auto-consistência desejada; isto é, até que a diferença, por exemplo, entre o potencial de uma iteração e o potencial de iteração anterior não ultrapasse um valor (pequeno) previamente estipulado.

II-2.1. Preliminares

O Na^+Cl^- é um cristal iônico isolante, cuja estrutura corresponde a duas redes f.c.c. de íons Na^+ e Cl^- deslocadas uma da outra de $a/2$ (1,0,0), onde a é o parâmetro de rede do cristal. O valor de a por nós utilizado é de 5640\AA^{25} , medido a 26°C , embora outros valores apareçam na literatura²⁶. Os íons Na^+ e Cl^- dispõem-se em uma configuração octaédrica, sendo o grupo de ponto $\{O_h\}$ do Na^+Cl^- constituído pelas 48 operações de O_h .

Segundo o método proposto, começamos por seleccionar uma pequena parte do cristal de Na^+Cl^- , que será considerada como um "cluster" nos diversos cálculos e procuramos ver até que ponto um "cluster" pode reproduzir bem determinadas propriedades do cristal como um todo. As características dos vários "clusters" escolhidos para estudo serão descritas adiante.

Procuramos, no final deste capítulo, apresentar os resultados de diversas aplicações do método SCF- X_α convencional a vários "clusters" de Na^+Cl^- , que diferem um do outro tanto pela natureza do átomo central como pelo número de camadas (1^{os} vizinhos) consideradas em torno deste átomo.

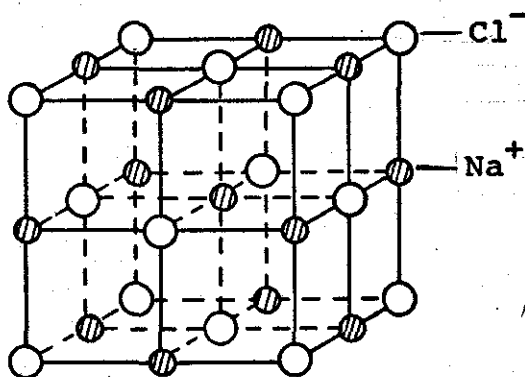
A Tabela II-1 mostra a distribuição das camadas de vizinhos, consideradas em torno do átomo (íon) central de cada "cluster".

Historicamente, começamos a estudar "clusters" de Na^+Cl^- de 27 átomos (28 centros, incluindo-se a esfera externa), centrados tanto no íon Na^+ ($1\text{Na}^+6\text{Cl}^-12\text{Na}^+8\text{Cl}^-$) como no íon Cl^- ($1\text{Cl}^-6\text{Na}^+12\text{Cl}^-8\text{Na}^+$). A disposição espacial dos íons constituintes destes "clusters" acha-se representada na Figura II-1.

TABELA II-1. Distribuição das camadas de vizinhos, consideradas em torno do íon central de cada "cluster".

Camada	Tipo de vizinho	Número de vizinhos	Dist. \tilde{a} origem
1	1	1	0
2	2	6	$a/2$
3	1	12	$a\sqrt{2}/2$
4	2	8	$a\sqrt{3}/2$
5	1	6	a
..	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.

FIGURA II-1. Disposição espacial dos íons constituintes dos "clusters" de 27 átomos do Na^+Cl^- .



Em torno de cada íon tomam-se esferas que tangenciam as esferas de íons vizinhos mas não se superpõem, e toma-se uma esfera externa que envolve todo o "cluster", tangenciando as esferas atômicas mais externas.

Os raios destas esferas do "cluster" não são determinados por um critério único. Inicialmente, começamos os cálculos SCF tomando como critério para determinação dos raios dos íons Na^+ e Cl^- a igualdade do potencial de cada íon ao longo da distância interatômica, entre o átomo central e seu primeiro vizinho. Isto é, o ponto em que o potencial do íon Na^+ igualasse o potencial do seu primeiro vizinho Cl^- era tomado como o raio da esfera do Na^+ . A condição de tangência determinava o raio de Cl^- .

Como o potencial de um íon num "cluster" depende fortemente de sua vizinhança, resulta que os raios de Na^+ e de Cl^- calculados por este critério são diferentes nos "clusters" $1\text{Na}^+6\text{Cl}^-12\text{Na}^+8\text{Cl}^-$ e $1\text{Cl}^-6\text{Na}^+12\text{Cl}^-8\text{Na}^+$. Ainda mais, é muito provável que a soma do raio de Na^+ no primeiro "cluster" com o de Cl^- no segundo não dê metade do parâmetro de rede, o que pode ser inconveniente para um posterior cálculo de bandas.

Então, em seguida, optamos por trabalhar apenas com "clusters" centrados no íon Cl^- (porque, como veremos, era o "cluster" $1\text{Cl}^-6\text{Na}^+12\text{Cl}^-8\text{Na}^+$ quem melhor reproduzia o "gap" experimental) tomando para os raios das esferas os valores proporcionais aos raios iônicos.

Além disso, com o intuito de testar a suscetibilidade dos resultados autoconsistentes à variação de raios e do tamanho do "cluster", tentamos ainda mais dois tipos de cálculo SCF:

- "cluster" com raios dos íons calculados de modo a fornecer a menor diferença entre o potencial verdadeiro e o potencial "muffin-tin" na superfície das esferas de Na^+ e de Cl^- .

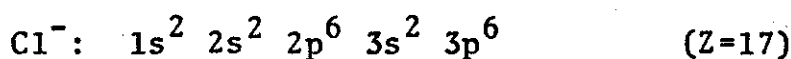
- "cluster" $1\text{Cl}^-6\text{Na}^+$, contendo apenas oito centros, e com raios iguais aos do "cluster" MCl^-1 .

Os comentários detalhados aparecerão no final deste Capítulo, e nas Conclusões deste trabalho.

II-2.2. A autoconsistência do Na^+Cl^-

Os íons Na^+ e Cl^- apresentam apenas orbitais do tipo s e p, o que nos possibilita incluir pequenos valores de l (0 ou 1) na expansão das funções de onda centradas nestes íons.

A configuração eletrônica deles é:



Tanto o íon Na^+ como o íon Cl^- apresentam configuração de camada cheia. Em todos os "clusters" empregados nos nossos cálculos, consideramos os elétrons de Na^+ e de Cl^- , até a segunda camada inclusive, como sendo elétrons ligados constituindo um "core" e os elétrons da terceira camada do cloro como sendo os "elétrons de valência". São os orbitais associados a estes elétrons que podem "relaxar" durante o processo auto-consistente, dando origem, por exemplo, à transferência de carga de uma região do "cluster" para outra ou de uma esfera atômica para outra.

Para identificar os níveis de valência, pesquisamos desde os níveis profundos de energia e os populamos até completar o número de elétrons de "core"; os níveis que sobrarem, em escala ascendente, serão os níveis de valência, a serem populados com o número de elétrons de valência correspondentes. Como neste trabalho não estamos considerando polarização de spin, as representações irreduzíveis de O_h n-dimensionais terão número de ocupação $2n$.

Um dos parâmetros do método SCF-X α é o parâmetro α do termo de "exchange" para as regiões interatômicas e extra-molecular. Usamo-lo como sendo uma média ponderada dos α 's atômicos, calculados por SCHWARZ²¹ (os pesos desta média são o número de átomos de determinado tipo). De qualquer forma, o método tem se mostrado pouco sensível a pequenas variações deste parâmetro nas diversas regiões de um "cluster", de modo que a sua escolha não chega a ser um problema relevante.

a) O "cluster" $1\text{Na}^+6\text{Cl}^-12\text{Na}^+8\text{Cl}^-$

Temos, neste "cluster", 13 íons Na^+ e 14 íons Cl^- , o que acarreta nele o excesso de um elétron.

Quando se trabalha com "clusters" constituídos por íons, dificilmente as cargas dos íons constituintes se compensam. Para simular os efeitos de estabilização eletrostática da vizinhança cristalina do "cluster" tomado dentro de um cristal, coloca-se uma carga de Watson oposta à carga eletrônica total do "cluster" distribuída sobre a esfera externa. Isto faz com que o potencial, dentro da esfera em questão, seja alterado apenas por uma constante, e decresça mais rapidamente na região externa com a distância ao centro do "cluster".

No "cluster" $1\text{Na}^+6\text{Cl}^-12\text{Na}^+8\text{Cl}^-$ devemos, pois, colocar sobre a esfera externa uma carga de +1 elétron.

Nele, temos $10 \times 13 + 10 \times 14 = 270$ elétrons de "core" e $8 \times 14 = 112$ elétrons de valência, que deverão preencher os níveis de energia esperados para o "cluster".

Usando a Teoria de Grupos (ver Apêndice A-1) e fazendo a redução das representações dos orbitais nas representações irredutíveis de O_h , achamos que o "cluster" $1\text{Na}^+6\text{Cl}^-12\text{Na}^+8\text{Cl}^-$ tem 24 níveis de valência populados, correspondentes aos orbitais $\text{Cl } 3s$ e $\text{Cl } 3p$ das camadas 2 e 4 da Tabela II-1. Para descobrir e avaliar a evolução do

"gap" durante a autoconsistência, incluímos também o primeiro nível vazio imediatamente acima do último nível de valência ocupado. Com isto, o "cluster" em questão passa a ter 25 níveis de valência, tratados autoconsistentemente.

b) Os "clusters" $1\text{Cl}^-6\text{Na}^+12\text{Cl}^-8\text{Na}^+$

Estes "clusters" são compostos de 13 íons Cl^- e 14 íons Na^+ , o que acarreta neles o excesso de uma carga positiva (falta de 1 elétron). Então, para compensar este excesso, colocamos distribuída sobre a esfera externa uma carga de -1 elétron.

Nestes "clusters" temos $10 \times 13 + 10 \times 14 = 270$ elétrons de "core" e $8 \times 13 = 104$ elétrons de valência.

Pela redução das representações dos orbitais nas representações irredutíveis de O_h , achamos que os "clusters" $1\text{Cl}^-6\text{Na}^+12\text{Cl}^-8\text{Na}^+$ têm 22 níveis de valência populados, correspondentes aos orbitais $\text{Cl } 3s$ e $\text{Cl } 3p$ das camadas 1 e 3 da Tabela II-1. Incluímos também o primeiro nível vazio acima do último ocupado e, com isso, estes "clusters" passam a ter 23 níveis autoconsistentes.

c) Os "clusters" $1\text{Cl}^-6\text{Na}^+$

Estes "clusters" são compostos de 1 íon Cl^- e 6 íons Na^+ , tendo, portanto, cinco cargas positivas em excesso, que devem ser compensados pela colocação de uma carga de -5e, distribuída uniformemente sobre a esfera externa.

Eles têm $10 \times 1 + 10 \times 6 = 70$ elétrons de "core" e $1 \times 8 = 8$ elétrons de valência.

Analogamente, estes "clusters" têm 2 níveis de valência populados, correspondentes aos orbitais $\text{Cl } 3s$ e $\text{Cl } 3p$ da camada 1 da Tabela II-1. Eles passam a ter 3 níveis de energia autoconsistentes, pela inclusão do primeiro nível de condução vazio.

Observação: Os itens a, b e c acima dão uma descrição generalizada da composição e natureza química de cada "cluster". Contudo, como foi mencionado na seção II-2.1, executamos mais de um cálculo SCF envolvendo um "cluster" particular, por exemplo, o $1\text{Cl}^-6\text{Na}^+12\text{Cl}^-8\text{Na}^+$, ora variando seus raios, ora calculando diferentemente o potencial nas suas diversas regiões. Então, é necessária uma nova nomenclatura para cada um deles. Adotemos a seguinte:

MCl^-1 : 1º "cluster", íon Cloro no centro, sendo Molecular o seu potencial;

MNa^+1

MCl^-2

.

.

.

etc.

(No capítulo III, onde abordaremos uma nova maneira de construir o potencial de um "cluster", esta nomenclatura vai ser estendida).

As principais características dos "clusters" empregados nos cálculos do método SCF- X_α convencional estão apresentadas nas tabelas abaixo:

TABELA II-2. Características do "cluster" $1\text{Na}^+6\text{Cl}^-12\text{Na}^+8\text{Cl}^-$ (MNa^+1).

Região	Nº da região equiv.	Nº de esferas	Raio	Parâmetro α
Out	1	1	12.01884	0.72705
Na^+I	2	1	2.5398	0.73115
Cl^-I	3	6	2.7890	0.72325
Na^+E	4	12	2.5398	0.73115
Cl^-E	5	8	2.7890	0.72325

TABELA II-3. Características do "cluster" $1\text{Cl}^{-}6\text{Na}^{+}12\text{Cl}^{-}8\text{Na}^{+}$ ($\text{MCl}^{-}1$).

Região	Nº da reg. equiv.	Nº de esferas	Raio	Parâmetro α
Out	1	1	11.70784	0.72705
Cl^{-}I	2	1	2.8508	0.72325
Na^{+}I	3	6	2.4780	0.73115
Cl^{-}E	4	12	2.8508	0.72325
Na^{+}E	5	8	2.4780	0.73115

TABELA II-4. Características do "cluster" $1\text{Cl}^{-}6\text{Na}^{+}$ ($\text{MCl}^{-}2$).

Região	Nº da reg. equiv.	Nº de esferas	Raio	Parâmetro α
Out	1	1	7.8068	0.72705
Cl^{-}	2	1	2.8508	0.72325
Na^{+}	3	6	2.4780	0.72115

II-2.3. Resultados dos "clusters" moleculares e sua interpretação

Vamos apresentar, nesta seção, os resultados obtidos pela aplicação do método SCF-X α convencional, descrito na seção II-1, a alguns "clusters" de $\text{Na}^{+}\text{Cl}^{-}$. A pesquisa de níveis de energia (incluindo níveis profundos) é feita através da utilização prévia de um programa não autoconsistente, que dá os níveis que serão populados e utilizados num cálculo autoconsistente. Aqui vamos apenas nos referir a este último.

Tanto o número de iterações como o tempo necessário para se obter a convergência no processo autocon-

sistente variam muito com o tamanho e natureza do "cluster"; os "clusters" MNa^+1 e MCl^-1 convergiram com 28 iterações, tomando-se 10% do potencial novo em cada iteração até a 10^2 , sendo depois este valor de mistura aumentado para 15%. Já o "cluster" MCl^-2 convergiu com 31 iterações; mas como ele contém um número de centros bem menor que os anteriores, o tempo de convergência foi bastante menor.

Os principais resultados da autoconsistência dos "clusters" MNa^+1 , MCl^-1 e MCl^-2 , isto é, os níveis de energia tratados autoconsistentemente, bem como a carga eletrônica total em cada uma de suas regiões, estão representados respectivamente nas tabelas II-5, II-6 e II-7. Os níveis de energia autoconsistentes destes "clusters" aparecem também nas figuras II-2 e II-3.

Nas tabelas II-8, II-9 e II-10 apresentamos para os "clusters" MCl^-2 , MNa^+1 e MCl^-1 , respectivamente, as concentrações das funções de onda em cada uma das regiões destes "clusters", para cada um dos orbitais considerados. É interessante notar que, para cada orbital, a soma dos produtos do valor tabelado pelo número de átomos em cada região deve valer 1. Tem-se:

$$Q_n(i) = \int_{\text{esfera } i} |\psi_n(x)|^2 d^3x$$

e
$$\sum_i Q_n(i) = 1,$$

onde n é o nível (orbital) considerado.

Desta maneira, considerando-se sua maior ou menor concentração, é possível associar determinados níveis a certos átomos ou regiões do "cluster" em estudo. Por exemplo, analisando-se a Tabela II-10, conclui-se que o nível Γ_1 mais profundo está associado ao íon Cl^- da esfera central, ou seja, corresponde a um orbital 3s do cloro.

TABELA II-5. Resultados da autoconsistência do "cluster"
 $1\text{Na}^+ 6\text{Cl}^- 12\text{Na}^+ 8\text{Cl}^- (\text{MNa}^+ 1)$.

Estado	Ocupação	Energia (Ry)
$\Gamma 1$	2	-1.670
$\Gamma 1$	2	-1.520
$\Gamma 1$	2	-0.860
$\Gamma 1$	2	-0.677
$\Gamma 1$	0	-0.307*
$\Gamma 2'$	2	-1.519
$\Gamma 2'$	2	-0.672
$\Gamma 12$	4	-1.660
$\Gamma 12$	4	-0.802
$\Gamma 12$	4	-0.684
$\Gamma 12'$	4	-0.679
$\Gamma 15$	6	-1.663
$\Gamma 15$	6	-1.520
$\Gamma 15$	6	-0.839
$\Gamma 15$	6	-0.802
$\Gamma 15$	6	-0.682
$\Gamma 15$	6	-0.670
$\Gamma 15'$	6	-0.798
$\Gamma 15'$	6	-0.676
$\Gamma 25$	6	-0.814
$\Gamma 25$	6	-0.679
$\Gamma 25'$	6	-1.520
$\Gamma 25'$	6	-0.839
$\Gamma 25'$	6	-0.680
$\Gamma 25'$	6	-0.666*
	Inicial	Autoconsistente
Potenc. constante	-0.3664	-0.4850
Q(Out)	0.6198	0.3343
Q($\text{Na}^+ \text{I}$)	10.1984	10.2361
Q($\text{Cl}^- \text{I}$)	16.9173	17.0882
Q($\text{Na}^+ \text{E}$)	10.1176	10.0984
Q($\text{Cl}^- \text{E}$)	16.7002	16.9322
Q Int	14.3477	11.9443

TABELA II-6. Resultados da autoconsistência do "cluster"
 $1\text{Cl}^-6\text{Na}^+12\text{Cl}^-8\text{Na}^+$ (MCl^-1).

Estado	Ocupação	Energia (Ry)
Γ_1	2	-1.773
Γ_1	2	-1.573
Γ_1	2	-0.753
Γ_1	0	-0.290*
Γ_2	2	-0.697
Γ_2'	2	-0.763
Γ_{12}	4	-1.562
Γ_{12}	4	-0.748
Γ_{12}	4	-0.705
Γ_{12}'	4	-0.703
Γ_{15}	6	-1.569
Γ_{15}	6	-0.928
Γ_{15}	6	-0.748
Γ_{15}	6	-0.740
Γ_{15}	6	-0.706
Γ_{15}'	6	-0.731
Γ_{15}'	6	-0.695*
Γ_{25}	6	-1.562
Γ_{25}	6	-0.718
Γ_{25}	6	-0.702
Γ_{25}'	6	-1.566
Γ_{25}'	6	-0.751
Γ_{25}'	6	-0.716

	Inicial	Autoconsistente
Potenc. constante	-0.3003	-0.4850
Q(Out)	0.2586	0.1130
Q($\text{Cl}^- \text{I}$)	17.0870	17.2797
Q($\text{Na}^+ \text{I}$)	10.1092	10.1100
Q($\text{Cl}^- \text{E}$)	16.9000	17.0562
Q($\text{Na}^+ \text{E}$)	10.0680	10.0494
Q Int	12.2444	10.4669

TABELA II-7. Resultados da autoconsistência do "cluster"
 $1\text{Cl}^{-}6\text{Na}^{+}$ ($\text{MCl}^{-}2$).

Estado	Ocupação	Energia (Ry)
Γ_1	2	-1.727
Γ_1	0	-0.282*
Γ_{15}	6	-0.876*

	Inicial	Autoconsistente
Potencial constante	-0.3664	-0.4230
Q(Out)	0.0005	0.0004
Q(Cl^{-})	17.2502	17.2369
Q(Na^{+})	9.9897	9.9900
Q Int	0.6349	0.6465

TABELA II-8. Concentração dos orbitais nas regiões do "cluster" $1\text{Cl}^{-}6\text{Na}^{+}$ ($\text{MCl}^{-}2$).

Nível	Energia (Ry)	Concentração por região			
		Out	Cl^{-}	Na^{+}	Inter
Γ_1	-1.727	0.	0.96343	0.00054	0.03338
Γ_1	-0.282	0.10533	0.03804	0.03240	0.66222
Γ_{15}	-0.876	0.00005	0.88500	0.00305	0.09663

$(MNa^+ 1)$

(MC 4-1)

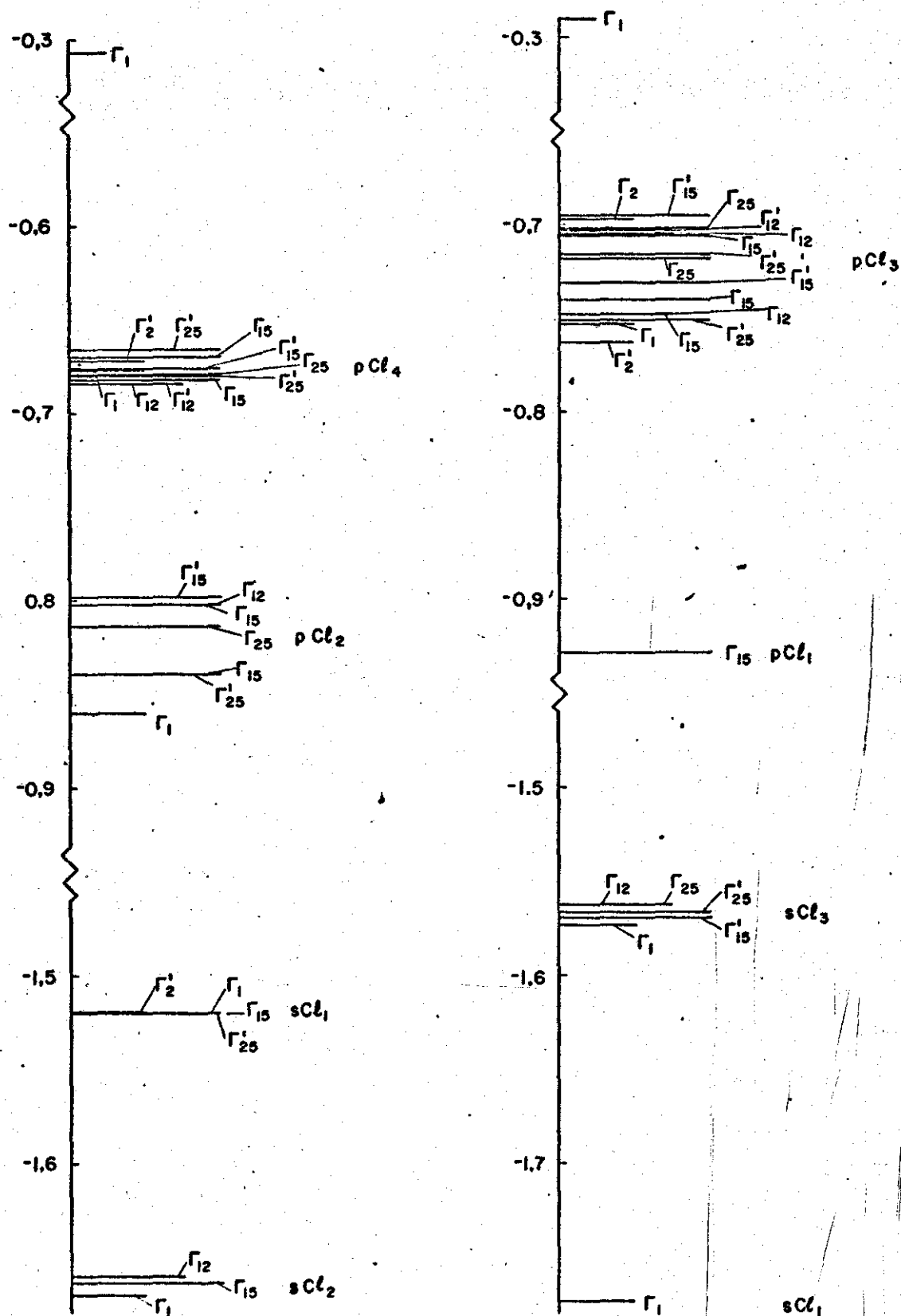


FIGURA II-2

NÍVEIS DE ENERGIA DO CLUSTER $1\text{Cl}^- 6\text{Na}^+$
($\text{MCl}^- 2$)

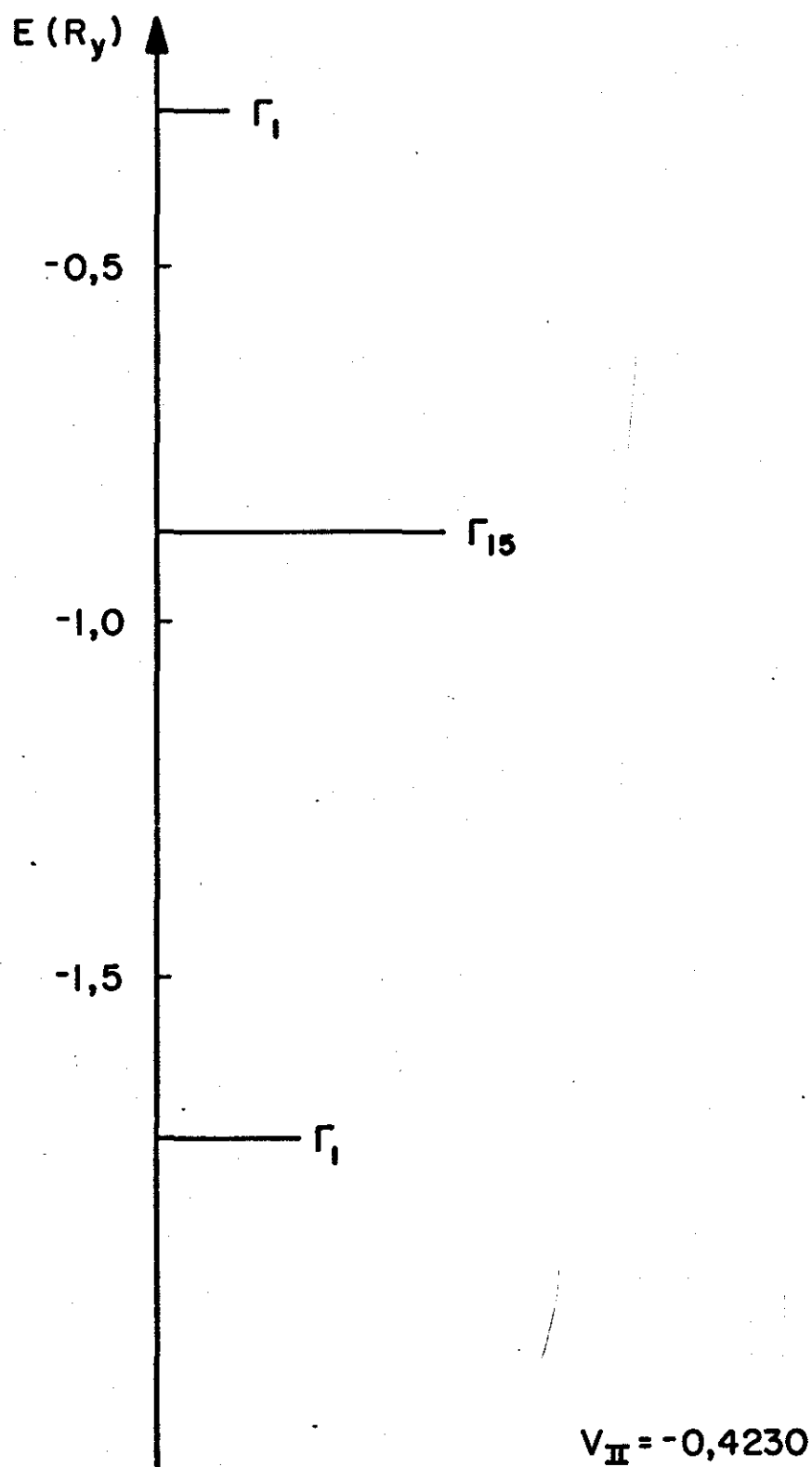


FIGURA II-3

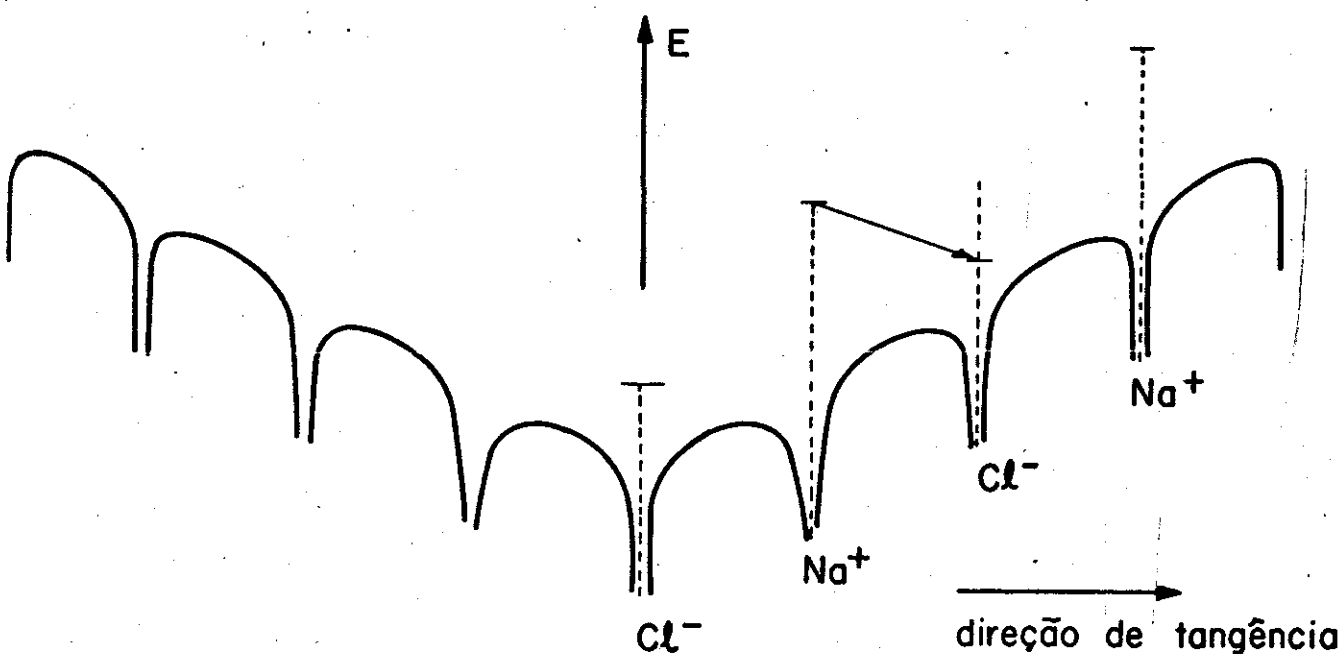
TABELA II-9. Concentração dos orbitais das regiões do "cluster"
 $1\text{Na}^+6\text{Cl}^-12\text{Na}^+8\text{Cl}^-$ (MNa^+1).

Nível	Energia (Ry)	Concentração por região					
		Out	Na^+I	Cl^-I	Na^+E	Cl^-E	Inter
$\Gamma 1$	-1.670	0.	0.02731	0.15743	0.00050	0.00017	0.04535
$\Gamma 1$	-1.520	0.02190	0.	0.00032	0.00020	0.11896	0.04178
$\Gamma 1$	-0.860	0.00009	0.04560	0.13192	0.00008	0.00005	0.16142
$\Gamma 1$	-0.677	0.01252	0.	0.00069	0.00173	0.10420	0.12894
$\Gamma 1$	-0.307	0.10215	0.02540	0.00727	0.01046	0.00560	0.65851
$\Gamma 2'$	-1.519	0.00258	0.	0.	0.00036	0.11914	0.03992
$\Gamma 2'$	-0.672	0.01606	0.	0.	0.00126	0.10689	0.11374
$\Gamma 12$	-1.660	0.	0.00105	0.15982	0.00029	0.	0.03652
$\Gamma 12$	-0.802	0.00017	0.00921	0.14673	0.00011	0.00020	0.10732
$\Gamma 12$	-0.684	0.00422	0.	0.00072	0.00176	0.10217	0.15286
$\Gamma 12'$	-0.679	0.00161	0.00004	0.	0.00121	0.10477	0.14724
$\Gamma 15$	-1.663	0.	0.00166	0.15904	0.00036	0.00007	0.03919
$\Gamma 15$	-1.520	0.00160	0.	0.00014	0.00026	0.11900	0.04219
$\Gamma 15$	-0.839	0.00011	0.01023	0.13545	0.00162	0.00171	0.14384
$\Gamma 15$	-0.802	0.00012	0.00682	0.14406	0.00083	0.00146	0.10702
$\Gamma 15$	-0.682	0.00189	0.00004	0.00056	0.00151	0.10316	0.15135
$\Gamma 15$	-0.670	0.00902	0.00002	0.00667	0.00089	0.10310	0.11543
$\Gamma 15'$	-0.798	0.00009	0.	0.14587	0.00119	0.00126	0.10041
$\Gamma 15'$	-0.676	0.00244	0.	0.00272	0.00153	0.10400	0.13541
$\Gamma 25$	-0.814	0.00014	0.00030	0.14039	0.00221	0.00021	0.11411
$\Gamma 25$	-0.679	0.00414	0.	0.00049	0.00123	0.10126	0.14157
$\Gamma 25'$	-1.520	0.00249	0.	0.00001	0.00032	0.11910	0.04075
$\Gamma 25'$	-0.839	0.00030	0.00132	0.13300	0.00031	0.00302	0.13868
$\Gamma 25'$	-0.680	0.00369	0.00001	0.00072	0.00133	0.10400	0.14428
$\Gamma 25'$	-0.666	0.01560	0.00003	0.00620	0.00081	0.10423	0.10355

TABELA II-10. Concentração dos orbitais nas regiões do "cluster" $1\text{Cl}^-6\text{Na}^+12\text{Cl}^-8\text{Na}^+$ (MCl^-1).

Nível	Energia (Ry)	Concentração por região					
		Out	$\text{Cl}^- \text{I}$	$\text{Na}^+ \text{I}$	$\text{Cl}^- \text{E}$	$\text{Na}^+ \text{E}$	Inter
Γ_1	-1.773	0.	0.96042	0.00095	0.00006	0.	0.03312
Γ_1	-1.573	0.00013	0.00011	0.00048	0.07908	0.00041	0.04354
Γ_1	-0.753	0.00247	0.00382	0.00509	0.06709	0.00011	0.15721
Γ_1	-0.290	0.10902	0.00761	0.01543	0.00692	0.00604	0.66012
Γ_2	-0.697	0.07848	0.	0.	0.07516	0.	0.09805
Γ_2'	-0.763	0.00153	0.00003	0.	0.06680	0.00526	0.15474
Γ_{12}	-1.562	0.00018	0.	0.00013	0.08024	0.00016	0.03489
Γ_{12}	-0.748	0.00140	0.00053	0.00495	0.06761	0.00005	0.15690
Γ_{12}	-0.705	0.00406	0.00033	0.00023	0.07364	0.00009	0.10983
Γ_{12}'	-0.703	0.07750	0.	0.	0.07408	0.00159	0.09830
Γ_{15}	-1.568	0.00012	0.00011	0.00048	0.07950	0.00033	0.04054
Γ_{15}	-0.928	0.00002	0.85422	0.00377	0.00160	0.	0.10390
Γ_{15}	-0.748	0.00109	0.00079	0.00304	0.06801	0.00101	0.15568
Γ_{15}	-0.740	0.00095	0.03139	0.00253	0.06766	0.00084	0.13382
Γ_{15}	-0.706	0.00214	0.00324	0.00054	0.07299	0.00136	0.10473
Γ_{15}'	-0.731	0.00108	0.	0.00198	0.07064	0.00063	0.13425
Γ_{15}'	-0.695	0.	0.	0.00021	0.07524	0.00097	0.08808
Γ_{25}	-1.562	0.00014	0.	0.00021	0.08024	0.00016	0.03439
Γ_{25}	-0.719	0.00008	0.00009	0.00211	0.07251	0.	0.11624
Γ_{25}	-0.702	0.00264	0.00005	0.	0.07413	0.00008	0.10707
Γ_{25}'	-1.566	0.00015	0.00001	0.00004	0.07987	0.00025	0.03691
Γ_{25}'	-0.751	0.00132	0.00040	0.00080	0.06829	0.00357	0.14541
Γ_{25}'	-0.716	0.00396	0.00059	0.00143	0.07224	0.00074	0.11460

Observando os níveis de energia dos "clusters" MNa^+1 e MCl^-1 da Figura II-2, notamos que, para ambos, o "gap" resultante (diferença em energia entre o primeiro nível vazio e o último nível populado) é muito pequeno, quando comparado ao "gap" experimental do NaCl. Os "gaps" calculados são, respectivamente, 4.88eV e 5.51eV. Isto pode ser entendido como segue: embora os potenciais atômicos de átomos (íons) quimicamente iguais mas situados em diferentes camadas do "cluster" sejam iguais, o potencial autoconsistente não é, devido às diferentes vizinhanças que estes átomos têm e devido também ao "vazio" fora da esfera externa. Poderíamos esquematizar grosseiramente o potencial do "cluster" MCl^-1 ao longo das direções em que as esferas se tangenciam da seguinte maneira:



Ou seja, os potenciais das camadas 3 e 4 são menos negativos que os das camadas 1 e 2. Isto resulta (como se pode verificar nas Tabelas II-5 e II-6) de uma migração de carga eletrônica das esferas externas de Na^+ e Cl^- para as esferas internas destes íons e também para a região interesférica.

Como resultado, acontece que os níveis de energia associados aos orbitais de Cl^- da 3ª camada (simbolizados por pCl_3 na Figura II-2) situam-se entre os níveis

de Cl^- da 1a. camada e o nível de Na^+ (que é o nível de condução). E, então, consegue-se um "gap" de energia muito pequeno quando se estudam "clusters moleculares" de materiais iônicos, compostos de mais de duas camadas.

A primeira tentativa para contornar o problema de reproduzir bem o "gap" experimental revelava-se a mais óbvia e a mais econômica: devíamos considerar um "cluster" de apenas duas camadas.

Analisando a Tabela II-7 que dá os resultados da autoconsistência deste "cluster", podemos notar que realmente o efeito da migração de cargas pela relaxação dos orbitais durante a autoconsistência diminui e também o "gap" pode, agora, ser interpretado corretamente. Seu valor calculado é 8.08eV, que ainda se mostra um pouco abaixo do valor experimental, mas é muito melhor que o dos "clusters" anteriores.

A segunda tentativa, reforçada na hipótese de que quanto maior um "cluster" maior é a sua identidade com um cristal, foi a de calcular um "cluster" cristalino, isto é, obrigar o potencial a ter no "cluster" as mesmas características que ele tem num cristal real. Com isto, tem-se o ensejo de simular um invólucro cristalino infinito através de um agregado possuindo apenas alguns centros.

Este é o assunto do Capítulo III deste trabalho.

CAPÍTULO III

III-1. O MÉTODO SCF- X_α CRISTALINO

Ao analisarmos os resultados do último capítulo, fomos levados à idéia de estudar um "cluster cristalino", isto é, simular um "cluster" em que o potencial visto por um elétron tem as mesmas características do potencial visto por um elétron numa rede cristalina. Estaremos preocupados aqui em mostrar quais são as modificações que se devem fazer no potencial de um "cluster" convencional para que ele passe a representar um potencial cristalino.

Em primeiro lugar, destacamos que o potencial visto por um elétron num cristal difere do potencial no "cluster" apenas por uma constante.

De fato, já vimos no Capítulo II que o potencial de um elétron $V(\vec{r})$ compreende uma parte coulombiana e uma parte de "exchange":

$$V(\vec{r}) = V_c(\vec{r}) + V_{X_\alpha}(\vec{r}) \quad \text{(III-1)}$$

Agora, a parte de "exchange" do potencial num cristal é igual à parte de "exchange" no "cluster", visto que a densidade de carga eletrônica é a mesma em um e outro caso:

$$V_{X_\alpha}(\text{cristal}) = V_{X_\alpha}(\text{"cluster"})$$

E a parte coulombiana deve satisfazer no cristal à equação de Poisson (unidades atômicas):

$$\nabla^2 V_c(\vec{r}) = - 8\pi n$$

Dentro de uma esfera atômica devemos ter, então:

$$\nabla^2 (V_c^{\text{crist.}} - V_c^{\text{"cluster"}}) = 0 \quad (\text{III-2})$$

e, portanto, $V_c^{\text{crist.}}$ e $V_c^{\text{"cluster"}}$ devem diferir por uma solução da equação de Laplace:

$$V_c^{\text{crist.}} - V_c^{\text{"cluster"}} = \sum_{\ell, m} \left(A_{\ell m} r^\ell + \frac{B_{\ell m}}{r^{\ell+1}} \right) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (\text{III-3})$$

Mas, como o método SCF- $X\alpha$ faz uma média esférica do potencial dentro das esferas atômicas, só nos interessa na expressão acima o termo $\ell=0$. Então:

$$V_c^{\text{crist.}} - V_c^{\text{"cluster"}} = \left(A_{00} + \frac{B_{00}}{r} \right) \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

E, como a região $r=0$ está incluída e esta diferença deve ser definida na origem, tem-se $B_{00}=0$. Portanto:

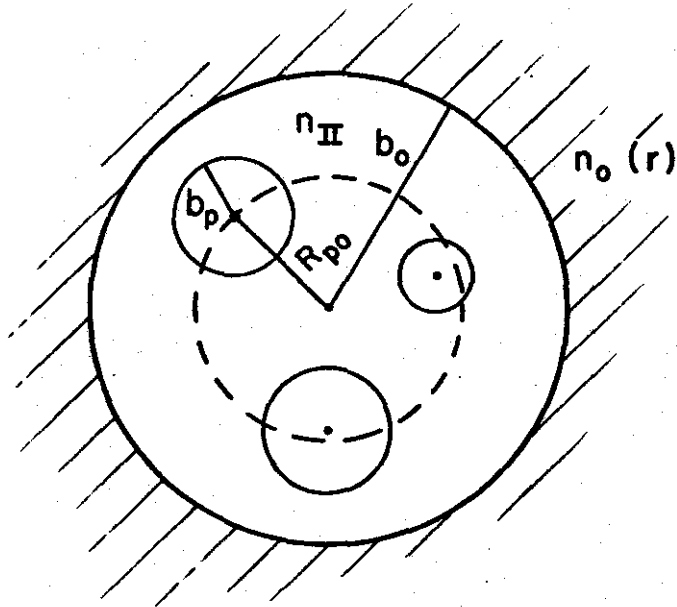
$$V_c^{\text{crist.}} - V_c^{\text{"cluster"}} = \text{constante} \quad (\text{III-4})$$

Sendo Z_p a carga nuclear da esfera p de raio b_p e \bar{n}_p a densidade "muffin-tin" de carga eletrônica, sabemos que o potencial "muffin-tin" de um elétron dentro da esfera p de um "cluster" pode ser escrito como:

$$\bar{V}_p(r) = - \frac{2Z_p}{r} + \frac{8\pi}{r} \int_0^r r'^2 \bar{n}_p(r') dr' - 8\pi \int_0^r r' \bar{n}_p(r') dr' + C_p^{\text{te}} \quad (\text{III-5})$$

onde C_p^{te} é uma constante igual ao potencial do núcleo da esfera p .

Para calcular C_p^{te} , chamemos $n_0(r)$ à densidade de carga fora da esfera externa e n_{II} à densidade de carga na região interatômica.



Para o potencial no núcleo da esfera p contribuem as regiões de densidade $n_0(r)$ e n_{II} e todas as esferas atômicas, incluindo-se a própria esfera p:

$$\begin{aligned}
 C_p^{te} = & 8\pi \int_{b_0}^{\infty} r n_0(r) dr + 8\pi n_{II} \int_{R_{p0}}^{b_0} r dr + \frac{8\pi}{R_{p0}} n_{II} \int_0^{R_{p0}} r^2 dr + \\
 & + \sum_{q \neq p} \left\{ -\frac{2Zq}{R_{pq}} + \frac{8\pi}{R_{pq}} \int_0^{b_q} r^2 \bar{n}_q(r) dr - \frac{8\pi n_{II}}{R_{pq}} \frac{b_q^3}{3} \right\} + \\
 & + 8\pi \int_0^{b_p} r \bar{n}_p(r) dr - 8\pi n_{II} \int_0^{b_p} r dr
 \end{aligned} \tag{III-6}$$

Definindo-se a carga eletrônica Q_q dentro da esfera q como:

$$Q_q = 4\pi \int_0^{b_q} r^2 \bar{n}_q(r) dr \tag{III-7}$$

temos:

$$\begin{aligned}
 C_p^{te} = & 8\pi \int_{b_0}^{\infty} r \bar{n}_0(r) dr + 8\pi \int_0^{b_p} r \bar{n}_p(r) dr - \sum_{q \neq p} \frac{2}{R_{pq}} \times \\
 & \times \left[Zq - Q_q + (4\pi/3) b_q^3 n_{II} \right] + 4\pi n_{II} \left[b_0^2 - \frac{R_{p0}^2}{3} - b_p^2 \right]
 \end{aligned} \tag{III-8}$$

Então, podemos reescrever $\bar{V}_p(r)$ como sendo:

$$\bar{V}_p(r) = - \frac{2Zp}{r} + \frac{8\pi}{r} \int_0^r r'^2 \bar{n}(r') dr' + 8\pi \int_r^{\infty} \frac{b_p}{r'} r' \bar{n}_p(r') dr' + C_p^{\text{"cluster"}} \quad (\text{III-9})$$

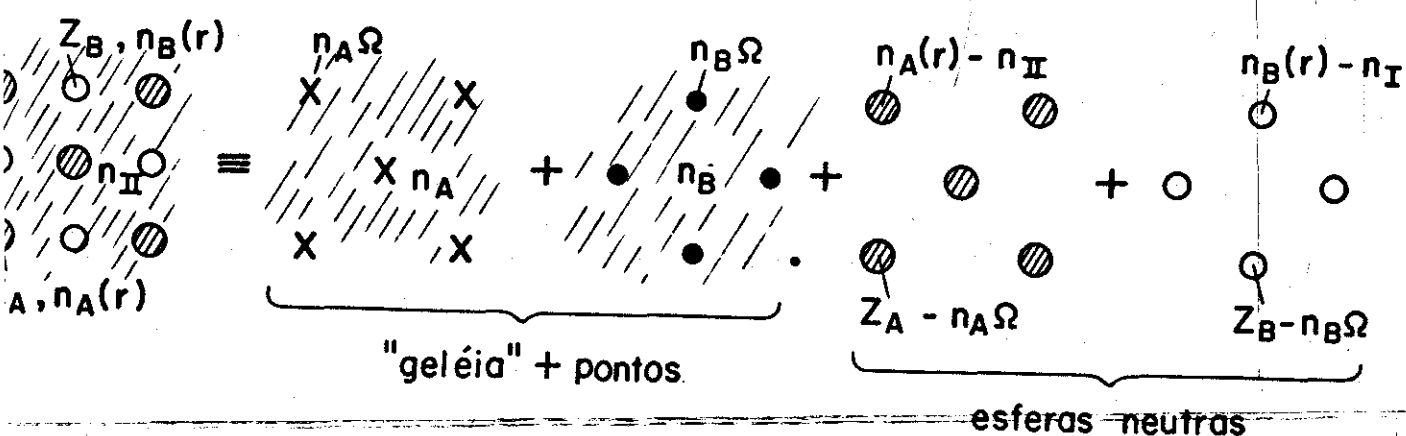
onde $C_p^{\text{"cluster"}}$ é uma constante definida por:

$$C_p^{\text{"cluster"}} = 8\pi \int_{b_0}^{\infty} r' \bar{n}_0(r') dr' - \sum_{q \neq p} \frac{2(Zq - Qq)}{R_{pq}} + 4\pi n_{II} \left\{ b_0^2 - \frac{R_{p0}^2}{3} - b_p^2 - \frac{2}{3} \sum_{q \neq p} \frac{b_q^3}{R_{pq}} \right\} \quad (\text{III-10})$$

Basicamente é a substituição desta constante por outra que permite definir o potencial cristalino do "cluster". O valor desta outra constante aparecerá na seção seguinte, onde tratamos da montagem do potencial cristalino.

III-2. MONTAGEM DO POTENCIAL CRISTALINO

O pontencial "muffin-tin" de um cristal²⁷ com 2 átomos A e B na cela unitária de volume Ω pode ser constituído pela superposição dos potenciais de duas configurações distintas: o potencial de uma "geléia" uniforme e de duas redes de cargas puntiformes e o potencial de duas redes de esferas neutras e com densidades de carga esfericamente simétricas. Esquematicamente:



A primeira configuração corresponde a duas redes de cargas puntiformes ($n_A \Omega$ e $n_B \Omega$ prótons) e densidades uniformes n_A e n_B satisfazendo a relação:

$$n_A + n_B = n_{II} \quad (\text{III-11})$$

A segunda configuração corresponde a duas redes de esferas neutras contendo $Z_A - n_A \Omega$ e $Z_B - n_B \Omega$ prótons e uma distribuição eletrônica esfericamente simétrica de densidade $n_A(r) - n_{II}$ e $n_B(r) - n_{II}$.

A condição de neutralidade das esferas (e, portanto, do cristal) fica garantida pelas equações:

$$Z_i - n_i \Omega = 4\pi \int_0^{R_i} r^2 [n_i(r) - n_{II}] dr = 4\pi \int_0^{R_i} r^2 n_i(r) dr - (4/3)\pi n_{II} R_i^3 \quad i = A, B \quad (\text{III-12})$$

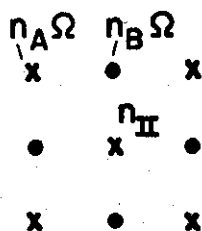
A condição de neutralidade do cristal estabelece a densidade eletrônica uniforme n_{II} :

$$n_{II} \Omega_{II} = \sum_i Z_i - 4\pi \int_0^{R_i} r^2 n_i(r) dr \quad (\text{III-13})$$

(Note-se que as equações III-11 e III-12 não são independentes: somando-se as duas primeiras, obtém-se a terceira).

Precisamos calcular, então, os potenciais das duas configurações e depois compor os dois. Veremos que os parâmetros necessários para isto são as densidades eletrônicas esfericamente simétricas $n_A(r)$ e $n_B(r)$, disponíveis ao final de cada iteração do procedimento autoconsistente. Vamos nos preocupar em descrever o potencial coulombiano, visto que o potencial de "exchange" depende apenas da densidade de carga local (ver equação II-1).

a) Potencial da "geléia" + pontos



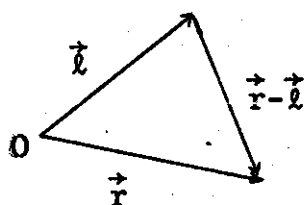
Consideramos que a energia potencial (chamada apenas potencial) de um elétron no campo de outro elétron é $(2/r)e^{-kr}$ e depois fazemos $k \rightarrow 0$.

O potencial de um elétron devido à "geléia" eletrônica de densidade n_{II} é:

$$v_g = \int_{rede} n_{II} (2/r) e^{-kr} dr = 8\pi n_{II} \int_0^{\infty} (e^{-kr}/r) r^2 dr = 8\pi n_{II}/k^2 \quad (III-14)$$

Chamemos $v_{pA}(\vec{r})$ ao potencial produzido por toda a rede de cargas puntiformes na posição \vec{r} ocupada pelo elétron. Consideramos na origem ($\vec{\ell} = \vec{0}$) um átomo do tipo A.

Então:



$$v_{pA}(\vec{r}) = -2n_A \Omega \sum_{\vec{\ell}} \frac{e^{-k|\vec{\ell} - \vec{r}|}}{|\vec{\ell} - \vec{r}|} - 2n_B \Omega \sum_{\vec{\ell}} \frac{e^{-k|\vec{\ell} + \vec{r}_{AB} - \vec{r}|}}{|\vec{\ell} + \vec{r}_{AB} - \vec{r}|}$$

(III-15)

onde \vec{r}_{AB} = vetor que vai de um átomo tipo A a um átomo tipo B dentro da mesma cela.

Como estamos interessados em potenciais esfericamente simétricos dentro das esferas atômicas, precisamos calcular as médias esféricas das duas somas da equação (III-15). Esta média é dada por:

$$v_{pA}(r) = \frac{1}{2\pi r \ell} \int_{\ell-r}^{\ell+r} \xi v_{pA}(\xi) d\xi \quad \text{e vale:}$$

$$v_{pA}(r) = -2n_A \Omega \frac{e^{-kr}}{r} - 2\Omega \frac{\sinh kr}{kr} \left\{ n_A \sum_{\vec{k} \neq 0} \frac{e^{-k|\vec{r}|}}{|\vec{r}|} + \right. \\ \left. + n_B \frac{e^{-kr_{AB}}}{r_{AB}} + n_B \sum_{\vec{k} \neq 0} \frac{e^{-k|\vec{r} + \vec{r}_{AB}|}}{|\vec{r} + \vec{r}_{AB}|} \right\} \quad (\text{III-16})$$

Mas:

$$\sum_{\vec{k} \neq 0} \frac{e^{-k|\vec{r}|}}{|\vec{r}|} = \frac{4\pi}{\Omega} \frac{1}{k^2} + k + \lim_{G \rightarrow \infty} \left\{ \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\vec{g} \neq 0} \frac{e^{-g^2/4G^2}}{g^2 + k^2} - \frac{2G}{\sqrt{\pi}} \right\} \quad (\text{III-17})$$

$$\sum_{\vec{k} \neq 0} \frac{e^{-k|\vec{r} + \vec{r}_{AB}|}}{|\vec{r} + \vec{r}_{AB}|} = \frac{4\pi}{\Omega} \frac{1}{k^2} - \frac{e^{-kr_{AB}}}{r_{AB}} + \lim_{G \rightarrow \infty} \left\{ \frac{4\pi}{\Omega} \times \right. \\ \left. \times \sum_{\vec{g} \neq 0} e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}_{AB}} \frac{e^{-g^2/4G^2}}{g^2 + k^2} \right\} \quad (\text{III-18})$$

Substituindo as somas em III-16 e fazendo $k \rightarrow 0$, temos as simplificações:

$$-2n_A \Omega \frac{e^{-kr}}{r} \rightarrow -\frac{2n_A \Omega}{r}$$

$$-8\pi n_A \frac{\sinh kr}{k^3 r} \rightarrow -\frac{8\pi n_A}{k^2} - \frac{4}{3} \pi n_A r^3$$

$$-2n_A \Omega \frac{\sinh kr}{r} \rightarrow 0$$

$$-2n_A \Omega \frac{\sinh kr}{kr} \lim_{G \rightarrow \infty} \{ \dots \} \rightarrow -2n_A \lim_{G \rightarrow \infty} \left\{ \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\vec{g} \neq 0} \frac{e^{-g^2/4G^2}}{g^2} - \frac{2G}{\sqrt{\pi}} \right\}$$

$$-8\pi n_B \frac{\sinh kr}{k^3 r} \rightarrow -\frac{8\pi n_B}{k^2} - \frac{4}{3} \pi n_B r^2$$

$$-2\Omega n_B \frac{\sinh kr}{kr} \lim_{G \rightarrow \infty} \{ \dots \} \rightarrow -2n_B \Omega \lim_{G \rightarrow \infty} \left\{ \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\vec{g} \neq 0} e^{-i\vec{g} \cdot \vec{r}_{AB}} \frac{e^{-g^2/4G^2}}{g^2} \right\}$$

Utilizando a equação (III-11) e somando a contribuição de prótons e elétrons, temos:

$$v_A^{GP}(r) = -\frac{2n_A \Omega}{r} + 2\Omega^{2/3} (n_A^M - n_B^N N_{AB}) - \frac{4\pi}{3} n_{II} r^2 \quad (\text{III-19})$$

onde:

$$M = \lim_{G \rightarrow \infty} \left\{ \frac{2\Omega^{1/3} G}{\sqrt{\pi}} - \frac{4\pi}{\Omega^{2/3}} \sum_{\vec{g} \neq 0} \frac{e^{-g^2/4G^2}}{g^2} + \frac{\pi}{G^2 \Omega^{2/3}} \right\} \quad (\text{III-20})$$

$$N_{AB} = \frac{4\pi}{\Omega^{2/3}} \lim_{G \rightarrow \infty} \left\{ \sum_{\vec{g} \neq 0} e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}_{AB}} \frac{e^{-g^2/4G^2}}{g^2} - \frac{\pi}{G^2 \Omega^{2/3}} \right\} \quad (\text{III-21})$$

b) Potencial das esferas neutras

$$\begin{aligned} \text{●} \quad \text{○} \quad \text{●} & - n_A(r) - n_{II} \\ \text{○} \quad \text{●} \quad \text{○} & - n_B(r) - n_{II} \\ \text{●} \quad \text{○} \quad \text{●} & - Z_B - n_B \Omega \text{ prótons} \\ Z_A - n_A \Omega \text{ prótons} \end{aligned}$$

Entre as esferas, a densidade total é nula, e como as esferas são neutras, o potencial nesta região é também nulo:

$$V_{II}^{EN}(\vec{r}) = 0$$

Então, só é preciso calcular o potencial dentro de cada esfera devido à sua própria densidade de carga, uma vez que, sendo neutras, as outras não contribuem para este potencial. Então:

$$v_A^{EN}(r) = -(2/r)(Z_A - n_A \Omega) + (8\pi/r) \int_0^r r^2 [n_A(r) - n_{II}] dr + \\ + 8\pi \int_r^{R_A} r [n_A(r) - n_{II}] dr \quad (\text{III-22})$$

Pode-se escrever a primeira integral como sendo:

$$(8\pi/r) \int_0^r r^2 [n_A(r) - n_{II}] dr = (8\pi/r) \int_0^{R_A} r^2 [n_A(r) - n_{II}] dr - \\ - (8\pi/r) \int_r^{R_A} r^2 [n_A(r) - n_{II}] dr = (2/r)(Z_A - n_A \Omega) - \\ - (8\pi/r) \int_r^{R_A} r^2 [n_A(r) - n_{II}] dr \quad (\text{III-23})$$

Substituindo esta integral em (III-22), vem:

$$v_A^{EN}(r) = 8\pi \int_r^{R_A} r [n_A(r) - n_{II}] dr - (8\pi/r) \int_r^{R_A} r^2 [n_A(r) - n_{II}] dr = \\ = 8\pi \int_r^{R_A} r n_A(r) dr - (8\pi/r) \int_r^{R_A} r^2 n_A(r) dr - 4\pi n_{II} R_A^2 + \\ + (8\pi/3r) n_{II} R_A^3 + (4\pi/3) n_{II} r^2 \quad (\text{III-24})$$

Somando, agora, as contribuições das configurações a) e b), obtemos o potencial coulombiano MT dentro de cada esfera atômica:

$$v_A(r) = v_A^{GP}(r) + v_A^{EN}(r) = - (2n_A \Omega / r) + 2\Omega^{2/3} (n_A^M - n_B^N) - \\ - 4\pi n_{II} R_A^2 + (8\pi/3r) n_{II} R_A^3 + 8\pi \int_r^{R_A} r n_A(r) dr - \\ - (8\pi/r) \int_0^r r^2 n_A(r) dr \quad (\text{III-25})$$

Ou, se quisermos usar (III-22) para $v_A^{EN}(r)$:

$$v_A(r) = - (2n_A\Omega/r) + 2\Omega^{2/3}(n_A^M - n_B^N N_{AB}) - (4\pi/3)n_{II}r^2 - \\ - (2/r)(Z_A - n_A\Omega) + (8\pi/r) \int_0^r r^2 n_A(r) dr + 8\pi \int_r^{R_A} r n_A(r) dr - \\ - 4\pi n_{II} R_A^2 + (4\pi/3)n_{II}r^2$$

Então:

$$v_A(r) = - (2Z_A/r) + 2\Omega^{2/3}(n_A^M - n_B^N N_{AB}) - 4\pi n_{II} R_A^2 + \\ + (8\pi/r) \int_0^r r^2 n_A(r) dr + 8\pi \int_r^{R_A} r n_A(r) dr \quad (\text{III-26})$$

Interpreta-se esta última equação como contendo termos que podem ser obtidos diretamente por integração da densidade de carga dentro da esfera A:

$$- (2Z_A/r), (8\pi/r) \int_0^r r^2 n_A(r) dr \quad \text{e} \quad 8\pi \int_r^{R_A} r n_A(r) dr$$

e termos devidos à existência de uma "geléia" de densidade uniforme n_{II} e uma rede de pontos $n_A\Omega$ e $n_B\Omega$ fora da esfera A:

$$2\Omega^{2/3}(n_A^M - n_B^N N_{AB}), \quad -4\pi n_{II} R_A^2.$$

Comparando-se as equações (III-9) e (III-26), notamos que para passar do potencial do "cluster" ao potencial no cristal, basta redefinir a parte constante, que passa a ser $2\Omega^{2/3}(n_A^M - n_B^N N_{AB}) - 4\pi n_{II} R_A^2$.

Quanto ao novo potencial médio na região II (de volume Ω_{II}), temos que calcular:

$$V_{II} = (1/\Omega_{II}) \int_{II} v(\vec{r}) d^3r = (1/N\Omega_{II}) \int_{\text{cristal}} v(\vec{r}) d^3r - \\ - \sum_i (1/\Omega_{II}) \int_{\Omega_i} v(\vec{r}) d^3r \quad (\text{III-27})$$

O potencial $v(\vec{r})$ é agora:

$$V^{GP}(r) = (8\pi n_{II}/k^2) - 2n_A \Omega \sum_{\vec{k}} \frac{e^{-k|\vec{k}-\vec{r}|}}{|\vec{k}-\vec{r}|} -$$

$$- 2n_B \Omega \sum_{\vec{k}} \frac{e^{-k|\vec{k}+\vec{r}_{AB}-\vec{r}|}}{|\vec{k}+\vec{r}_{AB}-\vec{r}|} \quad (III-28)$$

Depois de certo cálculo,²⁷ chega-se a:

$$V_{II} = (4\pi/\Omega_{II}) \sum_p \{n_p \Omega R_p^2 - (2\Omega^{2/3} R_p^3/3) \sum_q n_q M(\vec{R}_{pq}) +$$

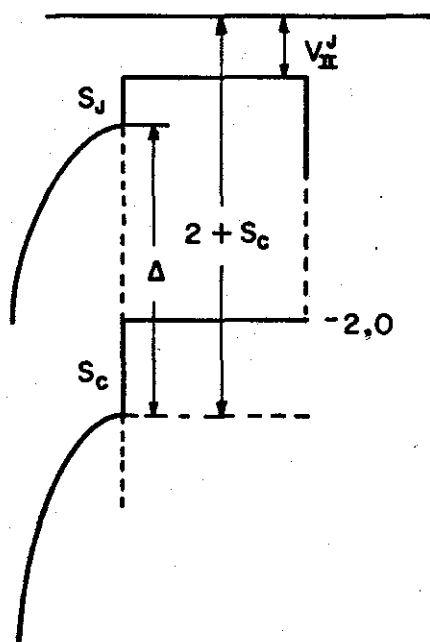
$$+ 4\pi n_{II} R_p^5/15\} \quad (III-29)$$

onde: $M(\vec{R}_{pq}) = M$, se $p=q$

$M(\vec{R}_{pq}) = -N_{AB}$, se $p \neq q$.

Uma vez definido o novo potencial para o "cluster" cristalino, obriga-se ainda o potencial dos átomos da 3a. camada a ser igual ao dos átomos da 1a. camada e o potencial dos átomos da 2a. camada a ser igual ao do átomo central.

Na prática, fizemos $V_{II} = -2.0$ e o potencial dentro das esferas baixou de uma constante, segundo o esqueminha:



S_J : salto do potencial SCF na superfície da esfera;

S_C : salto do potencial cristalino na superfície da esfera;

Δ : constante subtraída do potencial.

Temos: $2 + S_C = \Delta + S_J - V_{II}^J$

$\Delta = V_{II}^J + 2 + S_C - S_J$

III-3. RESULTADOS DOS "CLUSTERS CRISTALINOS"

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos pela aplicação do método SCF- $X\alpha$ cristalino a alguns "clusters" do Na^+Cl^- , contendo o íon Cl^- no centro e diferenciando pela escolha dos raios das esferas atômicas.

Sempre com o intuito de conseguir o melhor "gap" experimental e de mostrar que o novo método é adequado para simular bem um cristal real, realizamos cálculos SCF autoconsistentes para os seguintes "clusters":

- "cluster" $1\text{Cl}^-6\text{Na}^+12\text{Cl}^-8\text{Na}^+$, com raios proporcionais aos raios iônicos, aqui chamado CCl^-1 ;

- "cluster" $1\text{Cl}^-6\text{Na}^+12\text{Cl}^-8\text{Na}^+$, com raios escolhidos de modo a minimizar a diferença entre o potencial real e o potencial "muffin-tin" na superfície das esferas, aqui chamado CCl^-2 .

As principais características destes "clusters" encontram-se nas tabelas a seguir:

TABELA III-1. Características do "cluster" CCl^-1 .

Região	Região equiv.	Nº esferas	Raio	Parâmetro α
Out	1	1	11.1006	0.72705
$\text{Cl}^- \text{I}$	2	1	3.4580	0.72325
$\text{Na}^+ \text{I}$	3	6	1.8708	0.73115
$\text{Cl}^- \text{E}$	4	12	3.4580	0.72325
$\text{Na}^+ \text{E}$	5	8	1.8708	0.73115

Com o objetivo de diminuir o número de iterações e o tempo necessário para se obter a convergência no processo autoconsistente, tomamos 100% do potencial novo na mistura para a primeira iteração. Isto garante que os potenciais de camadas quimicamente iguais são iguais. Em seguida, mudamos esta composição na mistura para 10% ou 15% até obter-se a convergência.

TABELA III-2. Características do "cluster" CCl^-2 .

Região	Reg. equivalen.	Nº esferas	Raio	Parâmetro α
Out	1	1	11.6278	0.72705
$\text{Cl}^- \text{I}$	2	1	2.9308	0.72325
$\text{Na}^+ \text{I}$	3	6	2.3980	0.73115
$\text{Cl}^- \text{E}$	4	12	2.9308	0.72325
$\text{Na}^+ \text{E}$	5	8	2.3980	0.73115

Os principais resultados da autoconsistência dos "clusters" CCl^-1 e CCl^-2 estão representados respectivamente nas Tabelas III-3 e III-4, e os níveis de energia autoconsistentes destes "clusters" aparecem também na Figura III-1.

Nas Tabelas III-5 e III-6 estão representadas para os "clusters" CCl^-1 e CCl^-2 , respectivamente, as concentrações das funções de onda em cada região destes "clusters", para cada orbital autoconsistente.

Uma análise das tabelas II-10 e III-5, por exemplo, permite verificar que as funções de onda se distribuem mais, entre os átomos quimicamente idênticos, do que o faziam no "cluster" molecular. Além disso, nota-se ainda que, para um mesmo nível, o orbital se espalha muito menos na região interesférica, o que faz com que a carga total na região interesférica seja bem menor que a correspondente no "cluster" molecular.

Ainda mais, como os potenciais de camadas quimicamente iguais são feitos idênticos, desaparece o problema da migração de carga entre as esferas destas camadas; em consequência, pode-se agora interpretar corretamente o "gap" cristalino como sendo a diferença em energia entre o último nível ocupado e o primeiro nível vazio (marcados com asterisco nas tabelas III-3 e III-4).

TABELA III-3. Resultados da autoconsistência do "cluster"
 $1\text{Cl}^{-}6\text{Na}^{+}12\text{Cl}^{-}8\text{Na}^{+}$ (CCl^{-1}).

Estado	Ocupação	Energia (Ry)
Γ_1	2	-2.845
Γ_1	2	-2.861
Γ_1	2	-2.048
Γ_1	0	-1.297*
Γ_2	2	-1.994
Γ_2'	2	-2.062
Γ_{12}	4	-2.845
Γ_{12}	4	-2.048
Γ_{12}	4	-1.993
Γ_{12}'	4	-1.997
Γ_{15}	6	-2.853
Γ_{15}	6	-2.050
Γ_{15}	6	-2.071
Γ_{15}	6	-2.005
Γ_{15}	6	-1.980*
Γ_{15}'	6	-2.029
Γ_{15}'	6	-1.987
Γ_{25}	6	-2.845
Γ_{25}	6	-2.015
Γ_{25}	6	-1.993
Γ_{25}'	6	-2.848
Γ_{25}'	6	-2.048
Γ_{25}'	6	-2.004

	Inicial	Autoconsistente
Potenc.constante	-0.3245	-1.9978
Q(Out)	0.5292	0.1379
$Q(\text{Cl}^{-}\text{I})=Q(\text{Cl}^{-}\text{E})$	17.6240	17.5323
$Q(\text{Na}^{+}\text{I})=Q(\text{Na}^{+}\text{E})$	9.8597	9.8636
Q Int	5.9343	5.4755

TABELA III-4. Resultados da autoconsistência do "cluster"
 $1\text{Cl}^- 6\text{Na}^+ 12\text{Cl}^- 8\text{Na}^+ (\text{CCl}^- 2)$.

Estado	Ocupação	Energia (Ry)
Γ_1	2	-2.893
Γ_1	2	-2.909
Γ_1	2	-2.095
Γ_1	0	-1.386*
Γ_2	2	-2.038
$\Gamma_{2'}$	2	-2.110
Γ_{12}	4	-2.893
Γ_{12}	4	-2.093
Γ_{12}	4	-2.043
$\Gamma_{12'}$	4	-2.043
Γ_{15}	6	-2.901
Γ_{15}	6	-2.095
Γ_{15}	6	-2.117
Γ_{15}	6	-2.052
Γ_{15}	6	-2.028*
$\Gamma_{15'}$	6	-2.075
$\Gamma_{15'}$	6	-2.032
Γ_{25}	6	-2.892
Γ_{25}	6	-2.059
Γ_{25}	6	-2.042
$\Gamma_{25'}$	6	-2.896
$\Gamma_{25'}$	6	-2.096
$\Gamma_{25'}$	6	-2.053
Potenc. constante	-0.2992	-1.9995
Q(Out)	11.1614	0.0878
$Q(\text{Cl}^- \text{I}) = Q(\text{Cl}^- \text{E})$	17.2044	17.0661
$Q(\text{Na}^+ \text{I}) = Q(\text{Na}^+ \text{E})$	10.0794	10.0806
Q Int	11.1614	11.6247

NÍVEIS DE ENERGIA DO $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ CALCULADOS PELO MÉTODO SCF - X_α
 ("CLUSTERS" CRISTALINOS)

"CLUSTER" $1\text{Cl}^- 6\text{Na}^+ 12\text{Cl}^- 8\text{Na}^+$
 (CCl^-1)

"CLUSTER" $1\text{Cl}^- 6\text{Na}^+ 12\text{Cl}^- 8\text{Na}^+$
 (CCl^-2)

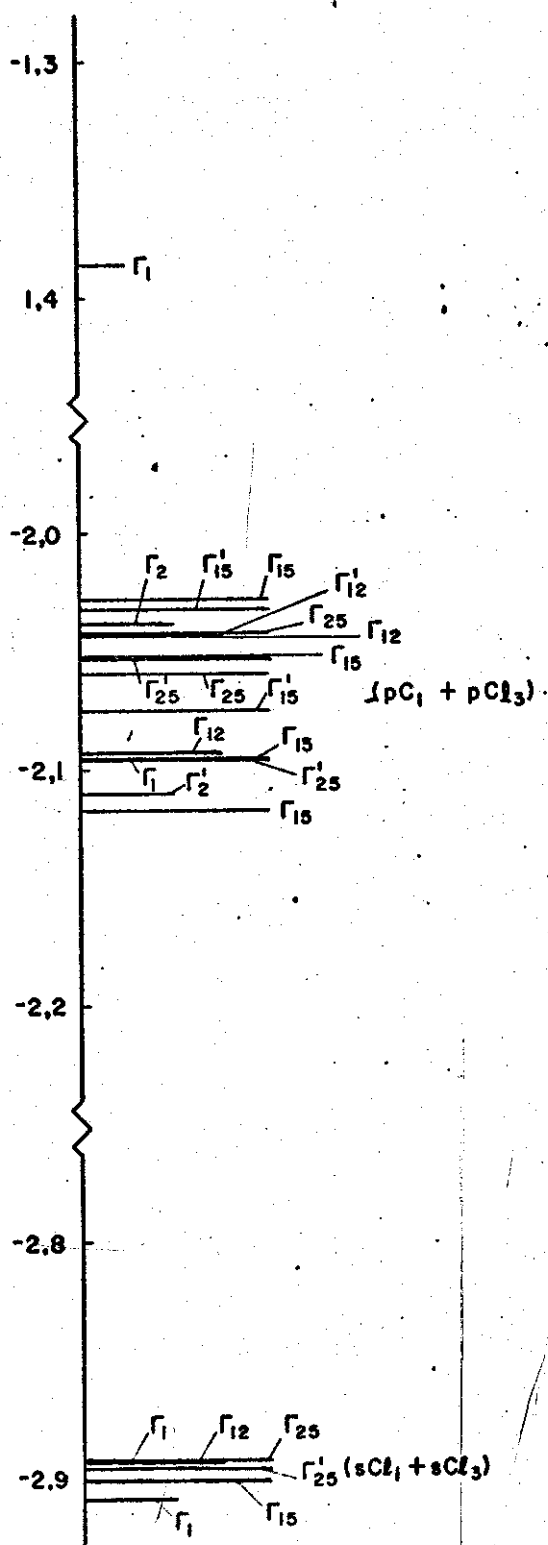
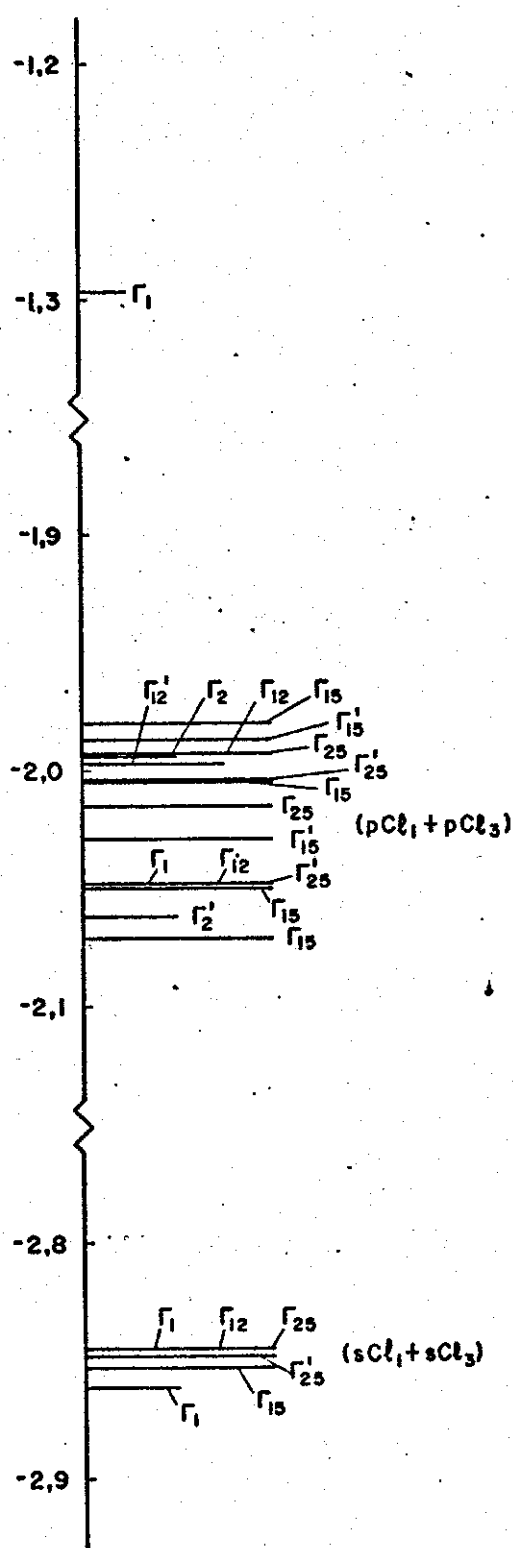


FIGURA III-1

NÍVEIS DE ENERGIA DO $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ CALCULADOS PELO MÉTODO SCF - X_{α}
 ("CLUSTERS" CRISTALINOS)

"CLUSTER" $1\text{Cl}^- 6\text{Na}^+ 12\text{Cl}^- 8\text{Na}^+$
 ($\text{CCl}^- 1$)

"CLUSTER" $1\text{Cl}^- 6\text{Na}^+ 12\text{Cl}^- 8\text{Na}^+$
 ($\text{CCl}^- 2$)

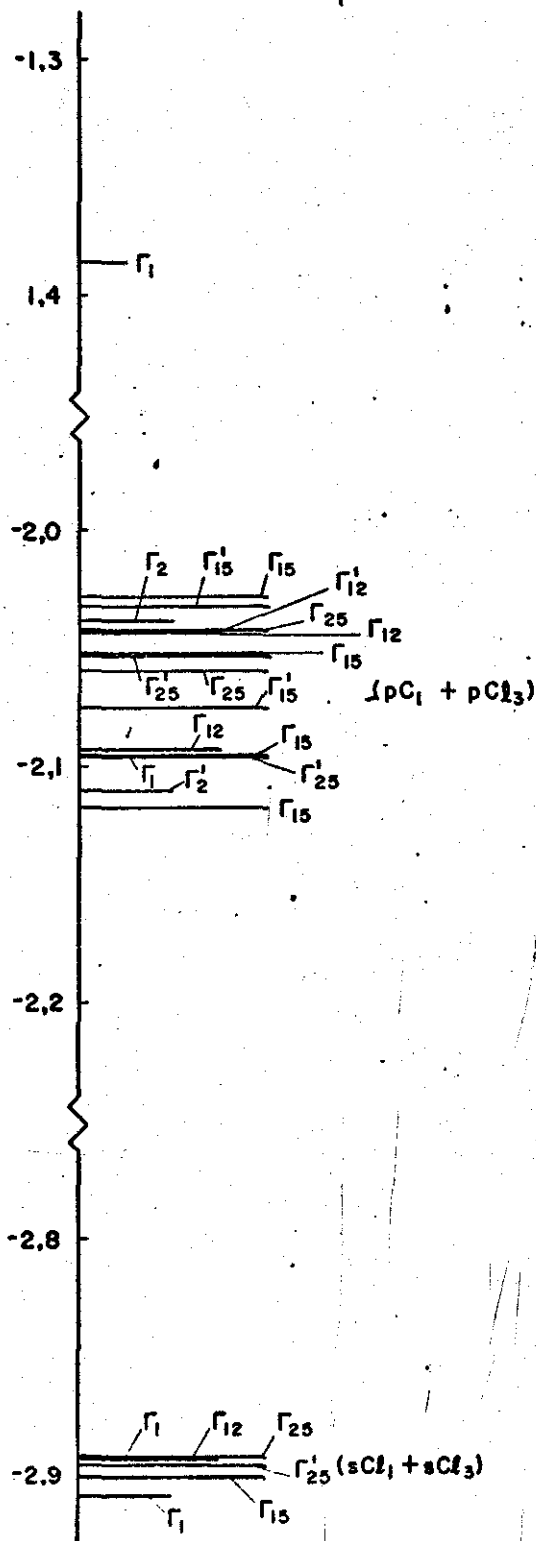
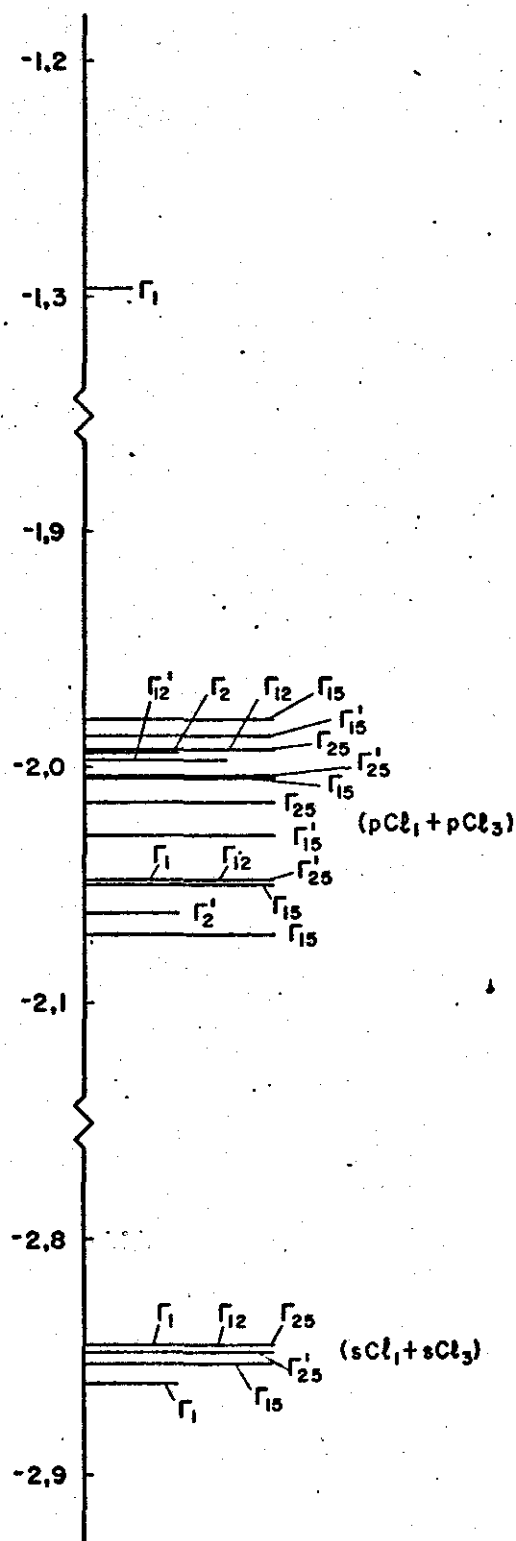


FIGURA III-1

TABELA III-5. Concentração dos orbitais nas regiões do "cluster" $1\text{Cl}^-6\text{Na}^+12\text{Cl}^-8\text{Na}^+$ (CCl^-1).

Nível	Energia (Ry)	Concentração por região					
		Out	$\text{Cl}^- \text{I}$	$\text{Na}^+ \text{I}$	$\text{Cl}^- \text{E}$	$\text{Na}^+ \text{E}$	Inter
Γ_1	-2.845	0.00009	0.74859	0.00032	0.01993	0.00005	0.00986
Γ_1	-2.861	0.00027	0.23596	0.00028	0.06176	0.00013	0.01986
Γ_1	-2.048	0.00248	0.00923	0.00118	0.07369	0.00003	0.09667
Γ_1	-1.297	0.03871	0.10773	0.00441	0.01652	0.00719	0.57135
Γ_2	-1.994	0.08275	0.	0.	0.08099	0.	0.02812
Γ_2'	-2.062	0.00176	0.	0.	0.07347	0.00147	0.10476
Γ_{12}	-2.845	0.00048	0.	0.00003	0.08242	0.00010	0.00956
Γ_{12}	-2.048	0.00174	0.	0.00111	0.07285	0.00005	0.11706
Γ_{12}	-1.993	0.00484	0.	0.00010	0.08286	0.00002	0.
Γ_{12}'	-1.997	0.08476	0.	0.	0.08283	0.00062	0.00105
Γ_{15}	-2.853	0.00032	0.00019	0.00020	0.08185	0.00015	0.01492
Γ_{15}	-2.050	0.00162	0.00005	0.00079	0.07317	0.00034	0.11285
Γ_{15}	-2.071	0.00075	0.30202	0.00161	0.04771	0.00011	0.11413
Γ_{15}	-2.005	0.00050	0.19373	0.00027	0.06088	0.00050	0.06954
Γ_{15}	-1.980	0.00198	0.42798	0.00024	0.04422	0.00004	0.03773
Γ_{15}'	-2.029	0.00174	0.	0.00061	0.07569	0.00021	0.08471
Γ_{15}'	-1.987	0.	0.	0.00005	0.07901	0.00035	0.04876
Γ_{25}	-2.845	0.00037	0.	0.00014	0.08238	0.00010	0.00951
Γ_{25}	-2.015	0.00019	0.	0.00058	0.07557	0.	0.08947
Γ_{25}	-1.993	0.00366	0.	0.00004	0.07846	0.00002	0.05448
Γ_{25}'	-2.848	0.00040	0.	0.00028	0.08210	0.00012	0.01175
Γ_{25}'	-2.048	0.00162	0.	0.00025	0.07460	0.00106	0.09319
Γ_{25}'	-2.004	0.00382	0.	0.00046	0.08266	0.00018	0.

TABELA III-6. Concentração dos orbitais nas regiões do "cluster" $1\text{Cl}^-6\text{Na}^+12\text{Cl}^-8\text{Na}^+$ (CCl^-2).

Nível	Energia (Ry)	Concentração por região					
		Out	$\text{Cl}^- \text{I}$	$\text{Na}^+ \text{I}$	$\text{Cl}^- \text{E}$	$\text{Na}^+ \text{E}$	Inter
Γ_1	-2.893	0.00006	0.73626	0.00055	0.01904	0.00009	0.03119
Γ_1	-2.909	0.00017	0.22359	0.00084	0.06021	0.00030	0.04627
Γ_1	-2.095	0.00161	0.00517	0.00383	0.06650	0.00009	0.17147
Γ_1	-1.386	0.02341	0.05822	0.01499	0.00988	0.01735	0.57105
Γ_2	-2.038	0.07771	0.	0.	0.07415	0.	0.11017
Γ_2'	-2.110	0.00166	0.	0.	0.06550	0.00473	0.17499
Γ_{12}	-2.893	0.00031	0.	0.00010	0.08044	0.00017	0.03242
Γ_{12}	-2.093	0.00105	0.	0.00370	0.06598	0.00008	0.18434
Γ_{12}	-2.043	0.00301	0.	0.00026	0.07369	0.00008	0.11053
Γ_{12}'	-2.043	0.07664	0.	0.	0.07301	0.00156	0.11142
Γ_{15}	-2.901	0.00020	0.00008	0.00044	0.07960	0.00032	0.03927
Γ_{15}	-2.095	0.00098	0.00024	0.00227	0.06626	0.00107	0.18156
Γ_{15}	-2.117	0.00051	0.27078	0.00512	0.04244	0.00027	0.18664
Γ_{15}	-2.052	0.00039	0.14946	0.00071	0.05926	0.00157	0.12225
Γ_{15}	-2.028	0.00124	0.43546	0.00069	0.03901	0.00011	0.09015
Γ_{15}'	-2.075	0.00105	0.	0.01636	0.06931	0.00060	0.15262
Γ_{15}'	-2.032	0.	0.	0.00015	0.07463	0.00094	0.09602
Γ_{25}	-2.892	0.00024	0.	0.00022	0.08044	0.00017	0.03183
Γ_{25}	-2.059	0.00025	0.	0.00166	0.07102	0.	0.13791
Γ_{25}	-2.042	0.00225	0.	0.00005	0.07379	0.00007	0.11140
Γ_{25}'	-2.896	0.00025	0.	0.00045	0.08002	0.00025	0.03488
Γ_{25}'	-2.096	0.00105	0.	0.00065	0.06715	0.00332	0.16272
Γ_{25}'	-2.053	0.00232	0.	0.00173	0.07216	0.00058	0.12011

Esta interpretação leva aos seguintes valores calculados para o "gap":

- "cluster" CCl^{-1} : "gap" = $r_1^4 - r_{15}^5 \approx 9.29 \text{ eV}$
- "cluster" CCl^{-2} : "gap" = $r_1^4 - r_{15}^5 \approx 8.73 \text{ eV}$

Isto é, os "gaps" calculados pelo método SCF- $X\alpha$ cristalino estão em excelente concordância com os resultados experimentais.

Além disso, uma das preocupações do método SCF- $X\alpha$ é descrever bem os principais aspectos da banda de valência do cristal estudado, que podem ser deduzidos a partir do espectro de estados ocupados do "cluster". A comparação das figuras II-2 e III-1 mostra como o cálculo SCF- $X\alpha$ "cristalino" leva a uma compreensão mais realista da banda de valência do NaCl.

CAPÍTULO IV

IV-1. APLICAÇÃO DOS RESULTADOS DE "CLUSTERS" EM CRISTAIS

Como produto da aplicação do método SCF- $X\alpha$ a um agregado de átomos, temos, entre outras coisas, a densidade de carga $n(r)$ e o potencial $V(r)$ em qualquer ponto das regiões deste agregado. Ambos são autoconsistentes e, assim, levam em conta os efeitos de relaxação dos orbitais as associados aos átomos constituintes e a acomodação de cargas dentro de suas esferas e na região interesférica.

Tratamos aqui de, tomando $V(r)$ (ou $n(r)$) autoconsistente calculado para um determinado "cluster", resolver a equação de Schrödinger num cristal (onde a função de onda deve agora levar em conta a periodicidade da rede) e ver se os resultados obtidos são comparáveis a outros cálculos de bandas de energia.

Esta tentativa encontra apoio no fato de que todos os métodos de cálculo de bandas não autoconsistentes disponíveis caracterizam-se por apresentar um ou outro parâmetro ajustável (por exemplo, o potencial médio na região interesférica é ajustado de modo a reproduzir um resultado experimental). Ainda mais, os métodos autoconsistentes sem parâmetros ajustáveis ou são muito demorados ou não produzem bons resultados. Tenta-se, então, ter uma receita de um modelo autoconsistente rápido para calcular bandas em só lidos.

O método empregado para isto foi o KKR^{28,29} em sua versão variacional¹⁸, por ser um método mais compatível com o SCF- $X\alpha$. A exemplo deste último, também no KKR se consideram esferas que circunscrevem os átomos (região I) dentro das quais o potencial é esfericamente simétrico, e uma região interesférica (região II) onde o potencial é constante.

Apenas para dar uma breve descrição deste mê todo, vamos ater-nos ao caso mais simples de um átomo por cela unitária.

Dentro das esferas a função de onda é descrita como:

$$\psi_I = e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} \sum_{\ell m} i^\ell C_{\ell m} u_\ell(r, E) Z_{\ell m}(\vec{r}) \quad (\text{IV-1})$$

onde:

- $u_\ell(r, E)$ é a solução radial da equação de Schrödinger com energia E e finita em $r=0$:

$$\left[-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E \right] u_\ell(r, E) = 0 \quad (\text{IV-2})$$

- $Z_{\ell m}(\vec{r})$ é uma esférica harmônica real, definida como combinação linear de esféricas harmônicas $Y_{\ell m}$ convencionais;

- \vec{n} é um vetor da rede do cristal.

Na região interesférica a função de onda é definida como:

$$\psi_{II} = \sum_{\ell m} A_{\ell m} i^\ell \phi_{\ell m} \quad (\text{IV-3})$$

isto é, ψ_{II} pode ser interpretada como uma soma coerente de ondas com momento angular (ℓm) espalhada por todos os átomos do cristal. Sendo V_{II} o potencial constante da região interesférica, as $\phi_{\ell m}$ são soluções da equação:

$$[\nabla^2 + \kappa^2] \psi_{II} = 0, \quad \kappa^2 = E - V_{II}, \quad \text{se } E > V_{II} \quad (\text{IV-4})$$

$$[\nabla^2 - \kappa^2] \psi_{II} = 0, \quad \kappa^2 = V_{II} - E, \quad \text{se } E < V_{II} \quad (\text{IV-5})$$

Definidas as funções nas duas regiões do cristal, aplica-se o princípio variacional³⁰

$$\begin{aligned}
& \int_{\Omega_{II}} \psi_{II}^* (H-E) \psi_{II} dv + \int_I \psi_I^* (H-E) \psi_I dv + \int (\partial_n \psi_I - \partial_n \psi_{II}) \psi_{II}^* dS + \\
& + \int (\psi_{II} - \psi_I) \partial_n \psi_I^* dS + \sum_{\lambda} \mu_{\lambda} \int (\partial_n \psi_{II}^* - \partial_n \psi_I^*) Y_{\ell m}(\hat{r}) dS . \\
& \cdot \int (\partial_n \psi_{II} - \partial_n \psi_I) Y_{\ell m}^*(\hat{r}) dS = 0 \quad (IV-6)
\end{aligned}$$

que resulta num conjunto de equações que permitem encontrar os autovalores de energia e os parâmetros variacionais.

IV-2. RESULTADOS DO MÉTODO KKR

Utilizando o procedimento acima descrito, e tomando os potenciais resultantes do "cluster" CCl^{-2} , calculamos as bandas de energia do "gap" do NaCl, ao longo das direções Δ , Λ e Σ . Os resultados deste cálculo estão representados nas Tabelas IV-1, IV-2 e IV-3 que mostram os níveis de energia e a composição da função de onda em pontos dos eixos Δ , Λ e Σ , respectivamente. Os níveis de energia do "gap" ao longo destes três eixos aparecem também nas figuras IV-1, IV-2 e IV-3.

Notamos que este método híbrido consegue descrever qualitativamente bem as bandas de energia do NaCl, mas fornece para o "gap" de energia o valor aproximado de 4.76eV, que é bem menor que seu valor experimental.

A título de confirmação, tomamos os potenciais resultantes dos "clusters" CCl^{-1} e CCl^{-2} e utilizamos-los no método APW para calcular o valor do "gap" no ponto Γ , centro da zona de Brillouin. O método APW é amplamente conhecido na literatura^{31,32} e, por isto, não será apresentado aqui. Os níveis de energia APW do "gap" do NaCl correspondentes aos "clusters" CCl^{-1} e CCl^{-2} estão mostrados na Tabela IV-4.

TABELA IV-1. Níveis de energia e composição da função de onda em pontos do eixo Δ .

$\Gamma \equiv (0,0,0)$	E	$\text{Na}^+, \ell=0$	$\text{Na}^+, \ell=1$	$\text{Cl}^-, \ell=0$	$\text{Cl}^-, \ell=1$
Γ_1	0.0123	0.	0.0071	0.	0.9171
Γ_{15}	0.3598	0.1991	0.	0.2602	0.
$2\pi/a(0,0,1/5)$	E	$\text{Na}^+, \ell=0$	$\text{Na}^+, \ell=1$	$\text{Cl}^-, \ell=0$	$\text{Cl}^-, \ell=1$
Δ_1	-0.0208	0.0115	0.0032	0.0095	0.9146
Δ_1	0.3942	0.1845	0.0075	0.2404	0.0602
Δ_5					
$2\pi/a(0,0,2/5)$	E	$\text{Na}^+, \ell=0$	$\text{Na}^+, \ell=1$	$\text{Cl}^-, \ell=0$	$\text{Cl}^-, \ell=1$
Δ_1	-0.0620	0.0234	0.0003	0.0174	0.8437
Δ_1	0.4729	0.1666	0.0154	0.2005	0.1494
Δ_5	-0.0138	0.	0.0124	0.	0.9643
$2\pi/a(0,0,3/5)$	E	$\text{Na}^+, \ell=0$	$\text{Na}^+, \ell=1$	$\text{Cl}^-, \ell=0$	$\text{Cl}^-, \ell=1$
Δ_1	-0.1016	0.0190	0.0099	0.0129	0.8044
Δ_1	0.5653	0.1911	0.0126	0.1531	0.1886
Δ_5	-0.0285	0.	0.0158	0.	0.9407
$2\pi/a(0,0,4/5)$	E	$\text{Na}^+, \ell=0$	$\text{Na}^+, \ell=1$	$\text{Cl}^-, \ell=0$	$\text{Cl}^-, \ell=1$
Δ_1	-0.1270	0.0065	0.0256	0.0043	0.7908
Δ_1	0.6309	0.2999	0.0026	0.0983	0.1015
Δ_5	-0.0392	0.	0.0187	0.	0.9232
$X \equiv 2\pi/a(1,1,0)$	E	$\text{Na}^+, \ell=0$	$\text{Na}^+, \ell=1$	$\text{Cl}^-, \ell=0$	$\text{Cl}^-, \ell=1$
X_1	-0.1364	0.	0.0335	0.	0.7890
X_1	0.6438	0.3830	0.	0.0707	0.
X_5	-0.0431	0.	0.0198	0.	0.9090

TABELA IV-2. Níveis de energia e composição da função de onda em pontos do eixo Λ .

$\Gamma \equiv (0,0,0)$	E	$\text{Na}^+, \ell=0$	$\text{Na}^+, \ell=1$	$\text{Cl}^-, \ell=0$	$\text{Cl}^-, \ell=1$
Γ_1	0.0123	0.	0.0071	0.	0.9171
Γ_{15}	0.3598	0.1991	0.	0.2602	0.
$\pi/a(1/5,1/5,1/5)$	E	$\text{Na}^+, \ell=0$	$\text{Na}^+, \ell=1$	$\text{Cl}^-, \ell=0$	$\text{Cl}^-, \ell=1$
Λ_1	-0.0138	0.0092	0.0067	0.0079	0.9186
Λ_1	0.3822	0.1796	0.0063	0.2345	0.0423
Λ_3					
$\pi/a(2/5,2/5,2/5)$	E	$\text{Na}^+, \ell=0$	$\text{Na}^+, \ell=1$	$\text{Cl}^-, \ell=0$	$\text{Cl}^-, \ell=1$
Λ_1	-0.0596	0.0254	0.0039	0.0148	0.8445
Λ_1	0.4424	0.1553	0.0260	0.2147	0.1049
Λ_3	-0.0040	0.	0.0066	0.	1.0000
$\pi/a(3/5,3/5,3/5)$	E	$\text{Na}^+, \ell=0$	$\text{Na}^+, \ell=1$	$\text{Cl}^-, \ell=0$	$\text{Cl}^-, \ell=1$
Λ_1	-0.1050	0.0373	0.0017	0.0114	0.7943
Λ_1	0.5051	0.1037	0.0610	0.1847	0.1047
Λ_3	-0.0090	0.	0.0030	0.	1.0000
$\pi/a(4/5,4/5,4/5)$	E	$\text{Na}^+, \ell=0$	$\text{Na}^+, \ell=1$	$\text{Cl}^-, \ell=0$	$\text{Cl}^-, \ell=1$
Λ_1	-0.1407	0.0436	0.0004	0.0041	0.7769
Λ_1	0.5432	0.0353	0.1019	0.1558	0.0405
Λ_3	-0.0107	0.	0.0008	0.	0.9350
$\pi/a(1,1,1)$	E	$\text{Na}^+, \ell=0$	$\text{Na}^+, \ell=1$	$\text{Cl}^-, \ell=0$	$\text{Cl}^-, \ell=1$
L_1	-0.1562	0.0401	0.	0.0002	0.7482
L_1	0.5555	0.	0.1209	0.1433	0.
L_3	-0.0101	0.	0.	0.	0.8800

TABELA IV-3. Níveis de energia e composição da função de onda em pontos do eixo Σ .

$\pi/a(3/10, 3/10, 0)$	E	$\text{Na}^+, \ell=0$	$\text{Na}^+, \ell=1$	$\text{Cl}^-, \ell=0$	$\text{Cl}^-, \ell=1$
Σ_1	-0.0287	0.0118	0.0045	0.0098	0.9070
Σ_1	0.3975	0.1821	0.0103	0.2374	0.0634
Σ_2	-0.0050	0.	0.0112	0.	1.0000
Σ_3					
$\pi/a(6/10, 6/10, 0)$	E	$\text{Na}^+, \ell=0$	$\text{Na}^+, \ell=1$	$\text{Cl}^-, \ell=0$	$\text{Cl}^-, \ell=1$
Σ_1	-0.0728	0.0296	0.0009	0.0161	0.8289
Σ_1	0.4788	0.1449	0.0321	0.1990	0.1407
Σ_2	-0.0215	0.	0.0136	0.	0.9544
Σ_3	-0.0036	0.	0.0020	0.	1.0000
$\pi/a(9/10, 9/10, 0)$	E	$\text{Na}^+, \ell=0$	$\text{Na}^+, \ell=1$	$\text{Cl}^-, \ell=0$	$\text{Cl}^-, \ell=1$
Σ_1	-0.1060	0.0364	0.0003	0.0101	0.7992
Σ_1	0.5747	0.0948	0.0625	0.1553	0.1771
Σ_2	-0.0501	0.	0.	0.	0.8902
Σ_3					
$\pi/a(12/10, 12/10, 0)$	E	$\text{Na}^+, \ell=0$	$\text{Na}^+, \ell=1$	$\text{Cl}^-, \ell=0$	$\text{Cl}^-, \ell=1$
Σ_1					
Σ_1	0.6613	0.0184	0.0934	0.1031	0.1512
Σ_2	-0.0865	0.	0.0257	0.	0.8508
Σ_3	-0.038	0.	0.0039	0.	1.0000
$3\pi/2a(1, 1, 0)$	E	$\text{Na}^+, \ell=0$	$\text{Na}^+, \ell=1$	$\text{Cl}^-, \ell=0$	$\text{Cl}^-, \ell=1$
K_1	-0.089	0.0204	0.0106	0.	0.8470
K_1	0.6929	0.1001	0.0663	0.0598	0.0134
K_2	-0.1119	0.	0.0302	0.	0.8089
K_3	-0.0313	0.	0.0129	0.	0.9311

BANDAS DE ENERGIA DO NaCl NA DIREÇÃO Δ

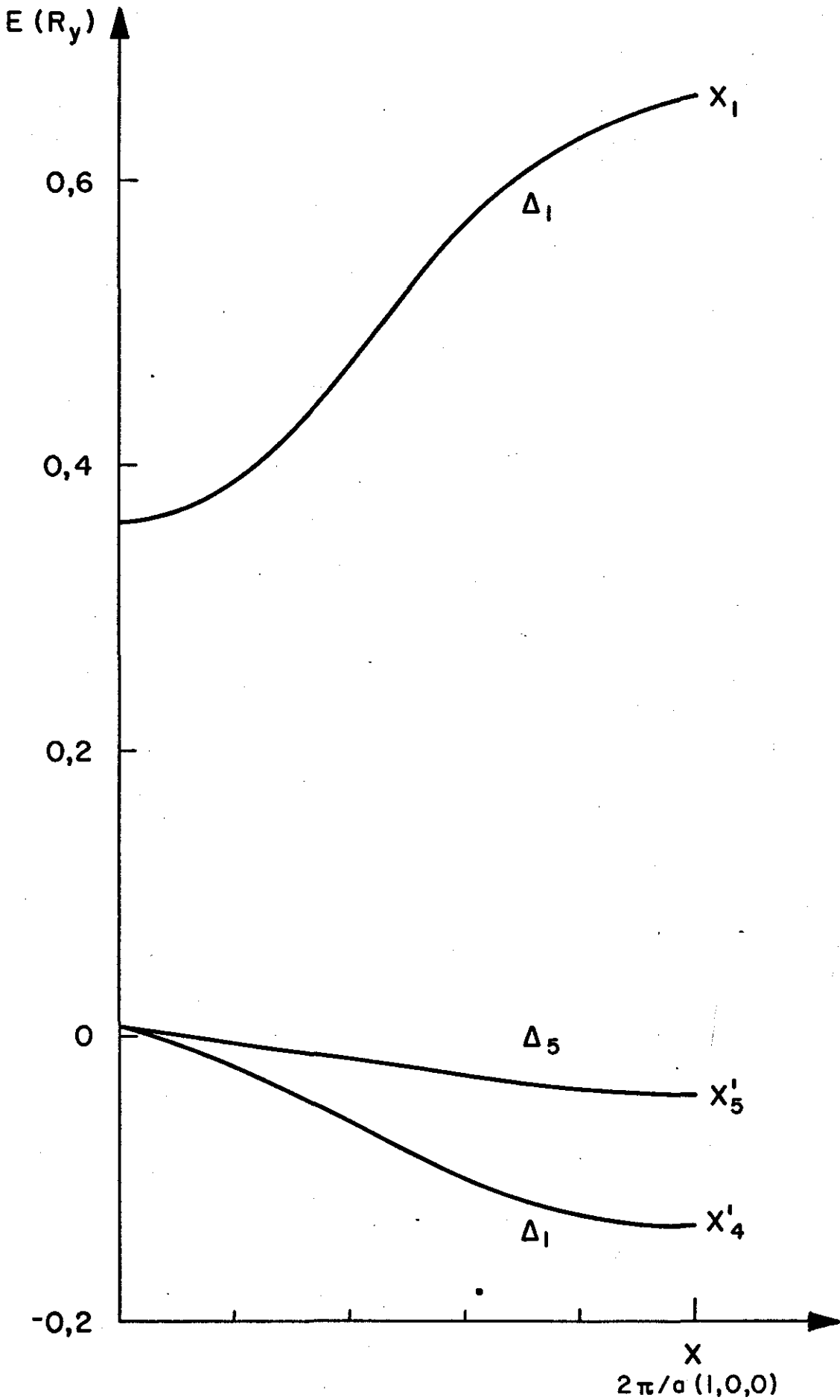


FIGURA IV - 1

BANDAS DE ENERGIA DO NaCl NA DIREÇÃO Λ

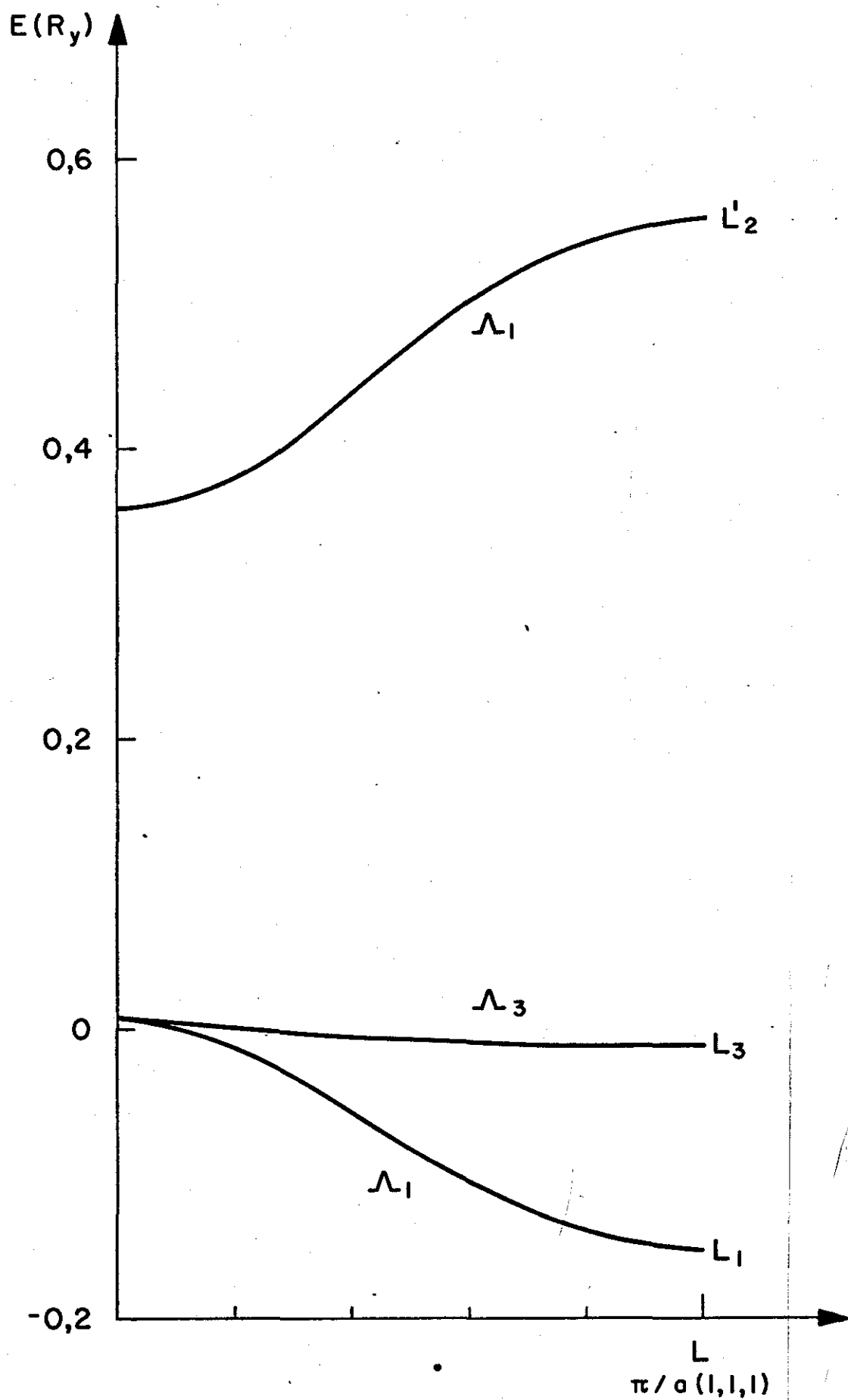


FIGURA IV - 2

BANDAS DE ENERGIA DO NaCl NA DIREÇÃO Σ

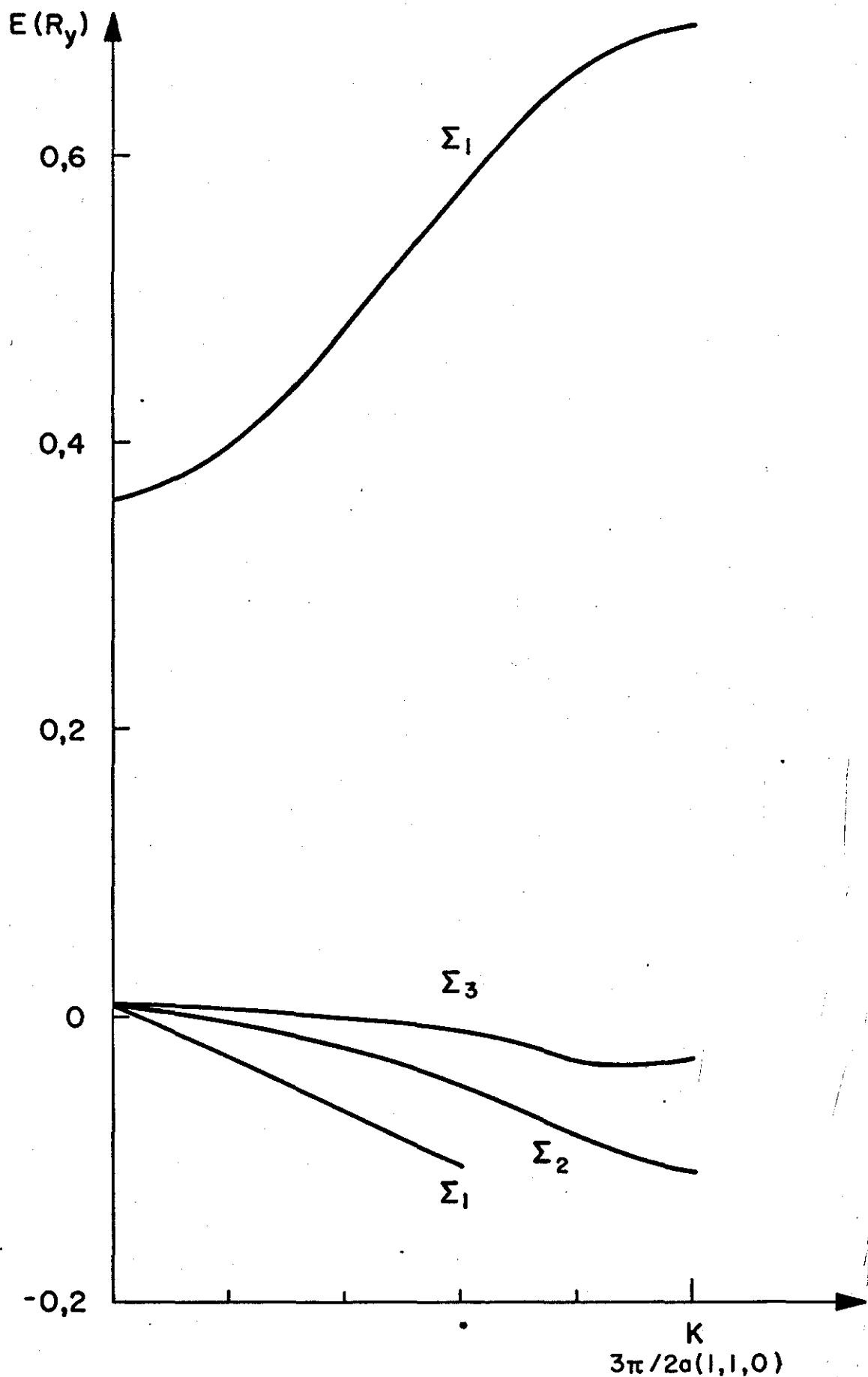


FIGURA IV - 8

TABELA IV-4. Níveis de energia do "gap" calculados pelo método APW.

"cluster"	Γ_{1V}	Γ_{15C}	"Gap"
CC1 ⁻¹	0.384	0.048	4.75 eV
CC1 ⁻²	0.395	0.046	4.76 eV

Pode-se perceber, pela análise da Tabela IV-4, que os resultados do KKR e do APW são perfeitamente compatíveis. Então, pode-se dizer que quando se resolve a equação de Schrödinger num cristal com o potencial autoconsistente do "cluster", consegue-se um "gap" bem menor que o valor experimental.

Conseguimos, a posteriori, elaborar um modelo para explicar este comportamento. Senão, vejamos:

Em relação ao potencial médio do cristal e do "cluster", o nível que variava muito de um cálculo para outro quando se tomavam os potenciais autoconsistentes de diferentes "clusters" era o primeiro nível de condução, que é uma mistura dos orbitais Cl 3s e Cl 3p. A banda de valência é "bem comportada".

Vamos descrever a banda de condução por:

$$\psi = \frac{\alpha_C}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{r}} a_C(\vec{r}-\vec{\ell}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{\ell}} + \frac{\alpha_N}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{r}} a_N(\vec{r}-\vec{\ell}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{\ell} + \vec{r}_N)} \quad (\text{IV-7})$$

onde a_C e a_N são ortonormais, têm simetria cúbica (tipos) e são funções centradas no cloro e no sódio, respectivamente. Pode-se pensar em a_C e a_N como sendo as duas partes em que a função de Wannier foi "quebrada".

As a_C e a_N são tais que as integrais seguintes assumem os valores:

$$\langle a_c(\vec{0}) | H | a_c(\vec{\ell}) \rangle = E_0 \delta_{\vec{\ell},0} = \langle a_N(\vec{0}) | H | a_N(\vec{\ell}) \rangle$$

$$\langle a_c(\vec{0}) | a_c(\vec{\ell}) \rangle = \delta_{\vec{\ell},0}$$

$$\langle a_c(\vec{0}) | a_N(\vec{\ell}) \rangle = 0$$

(IV-8)

$$\langle a_c(\vec{0}) | H | a_N(\frac{a}{2}(100)) \rangle = S$$

E_0 é a energia média da banda de condução (que será feita igual a zero para simplificar) e S é um parâmetro.

(Observe-se que neste modelo só há elementos de matriz da hamiltoniana entre uma a_c e uma a_N de um sítio vizinho. Supõe-se que os outros elementos de matriz são nulos).

α_c e α_N estão relacionados por $\alpha_c^2 + \alpha_N^2 = 1$ e um deles será obtido por um processo variacional.

Calculando a banda de condução:

$$\langle \psi | H - E | \psi \rangle = 2S \sum_{\vec{\ell} \in (100)} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\ell}} \alpha_c \alpha_N - E(\alpha_N^2 + \alpha_c^2)$$

Chamando $\sigma \equiv \sum_{\vec{\ell} \in (100)} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\ell}}$ e tornando mínima esta expressão para determinar α_c e α_N :

$$\begin{pmatrix} -2E & 2S\sigma \\ 2S\sigma & -2E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_c \\ \alpha_N \end{pmatrix} = 0$$

o que dá como solução não trivial $E = \pm S\sigma$.

Fazendo-se $\vec{k} = 0$ para se ter o nível em Γ :

$$\sigma = \sum_{\vec{\ell} \in (100)} e^{i\vec{0} \cdot \vec{\ell}} = 6 \quad \therefore \quad E = \pm 6S \quad \text{(IV-9)}$$

E, como estamos interessados na banda com energia mais baixa:

$$E = -6S \quad (\text{IV-10})$$

Vamos ver o que acontece ao valor de E se se mantêm o potencial e se aumenta o número de camadas do "cluster".

a) "Cluster" $1\text{Cl}^-6\text{Na}^+$ (1 camada)

Vimos que o primeiro nível de condução tem simetria Γ_1 e é uma mistura dos orbitais Cl 3s e Cl 3p. Para descrevê-lo é preciso formar

$$\psi = \alpha_c a_c + \frac{\alpha_N}{\sqrt{6}} (a_{N,1} + a_{N,2} + \dots + a_{N,6}) \quad (\text{IV-11})$$

Calculando a energia deste nível:

$$\langle \psi | H-E | \psi \rangle = \frac{2 \times 6 \alpha_c \alpha_N S}{\sqrt{6}} - E (\alpha_c^2 + \alpha_N^2)$$

e, aplicando princípio variacional para minimizar a energia:

$$\begin{pmatrix} -E & \sqrt{6} S \\ \sqrt{6} S & -E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_c \\ \alpha_N \end{pmatrix} = 0 \quad \therefore$$

$$E = -\sqrt{6} S \quad (\text{IV-12})$$

Esta é a energia do primeiro nível da banda de condução num "cluster" de uma só camada.

b) "Cluster" $1\text{Cl}^-6\text{Na}^+12\text{Cl}^-$ (2 camadas)

Agora a função de onda do nível Γ_1 será descrita por:

$$\psi = \alpha_c' a_N + \frac{\alpha_N}{\sqrt{6}} (a_{N,1} + \dots + a_{N,6}) + \frac{\alpha_c'}{\sqrt{12}} (a_{c,1} + a_{c,2} + \dots + a_{c,12})$$

Analogamente:

$$\langle \psi | H - E | \psi \rangle = 2\sqrt{6} \alpha_C \alpha_N S + (1/\sqrt{6}) \times (1/\sqrt{12}) \times 6 \times 4 \alpha'_C \alpha_N S - \\ - E(\alpha_C^2 + \alpha_N^2 + \alpha_C'^2)$$

Aplicando princípio variacional:

$$\begin{pmatrix} -E & \sqrt{6} S & 0 \\ \sqrt{6} S & -E & 2\sqrt{2} S \\ 0 & 2\sqrt{2} S & -E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_C \\ \alpha_N \\ \alpha'_C \end{pmatrix} = 0$$

A solução não trivial dá, para a energia do nível em estudo:

$$E = -\sqrt{14} S \quad (\text{IV-13})$$

c) "Cluster" $1\text{Cl}^- 6\text{Na}^+ 12\text{Cl}^- 8\text{Na}^+$ (3 camadas)

Agora, a função de onda do Γ_1 será:

$$\psi = \alpha_C a_C + (\alpha_N/\sqrt{6})(a_{N,1} + \dots + a_{N,6}) + (\alpha'_C/\sqrt{12})(a_{C,1} + \dots + a_{C,12}) + \\ + (\alpha'_N/\sqrt{8})(a_{N,7} + a_{N,8} + \dots + a_{N,14})$$

Procedendo de mesma maneira anterior, achamos o sistema:

$$\begin{pmatrix} -E & \sqrt{6} S & 0 & 0 \\ \sqrt{6} S & -E & 2\sqrt{2} S & 0 \\ 0 & 2\sqrt{2} S & -E & \sqrt{6} S \\ 0 & 0 & \sqrt{6} S & -E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_C \\ \alpha_N \\ \alpha'_C \\ \alpha'_N \end{pmatrix} = 0$$

cuja solução não trivial é

$$E = -\sqrt{18} S \quad (\text{IV-14})$$

Observando as expressões (IV-12), (IV-13) e (IV-14), notamos que para o mesmo potencial (portanto, mesma hamiltoniana) o nível de energia depende do tamanho do "cluster" e abaixa à medida que o tamanho do "cluster" aumenta.

CAPÍTULO V

V-1. CONCLUSÕES

As conclusões deste trabalho podem ser divididas em duas partes, cada uma dizendo respeito a uma metodologia específica, empregada ao longo de seu desenvolvimento: o método de espalhamento múltiplo cristalino aplicado a cristais iônicos (de que tratam os itens 1) e 2) abaixo) e a tentativa de aplicar um resultado deste método (mais especificamente, o potencial ou a densidade de carga autoconsistentes) a um cálculo de bandas convencional. Esta última parte está relatada no item 3).

1) A descrição localizada da estrutura eletrônica dos cristais é satisfatória. Assim, o "gap" de energia não é determinado por interações de longo alcance, mas pode ser bem obtido simulando-se um cristal por um pequeno agregado de alguns átomos.

Sabe-se, por exemplo, que em materiais amorfos o espectro de energia só depende da vizinhança imediata.

O mesmo pode ser dito a respeito de materiais com muitos fônons. Mesmo para materiais ordenados, as vibrações atômicas (fônons) destroem a correlação entre as posições dos átomos, desde que separados por alguns parâmetros de rede: os átomos situados em pontos da rede afastados entre si vibram sem coerência de fase. Ora, obtém-se o mesmo espectro de energia, independentemente da temperatura (ou seja, da população de fônons), a não ser pelo efeito de expansão da rede, o que mostra ser o espectro independente de correlações de fase de longo alcance. Assim, é previsível que apenas a vizinhança imediata de um átomo seja importante na determinação deste espectro.

2) Analisando os resultados do Capítulo III, observamos que o "gap" no "cluster" não depende da escolha dos raios das esferas e parece não depender da natureza do "cluster" empregado. Antes, ele parece ser uma propriedade do NaCl e, além disso, está em excelente concordância com o valor experimental.

Por outro lado, alguns aspectos da estrutura da banda de valência (como, por exemplo, sua largura) são descritos de uma maneira mais realista pelo emprego do "cluster" cristalino.

Estas propriedades levam-nos a acreditar na conveniência da aplicação do método ao estudo de cristais possuidores de elevado número de átomos na cela unitária, para os quais o emprego de métodos tradicionais no cálculo de propriedades eletrônicas é, se não proibitivo, ao menos muito dispendioso.

A natureza do material em estudo, possuidor de faixa de energia razoavelmente estreita e de um "gap" direto bastante grande, tornou possível e conveniente a sua comparação com os valores experimentais. Por ser este material um composto iônico, a identificação do "gap" no "cluster" se faz de maneira convencional: diferença em energia entre o último nível populado e o primeiro vazio.

Em materiais onde predominam ligações covalentes, esta identificação se revelou insatisfatória, dentro da abordagem de modelos de "clusters" moleculares para sólidos: a dificuldade aparece, pois não se sabe exatamente como tratar os elétrons que participam das ligações entre os átomos da última camada do "cluster" e as camadas seguintes, fora da esfera externa. Esta dificuldade foi contornada por Caio M.C. Castilho³³ e Adalberto Fazzio³⁴, que propuseram uma nova interpretação para o "gap" de "clusters" do semicondutor GaAs. Mas este não é o caso do NaCl.

3) Pela análise dos resultados do Capítulo IV, onde resolvemos a equação de Schrödinger num cristal com o potencial (densidade de carga) autoconsistente obtido no "cluster", concluimos que, para o mesmo potencial, o "gap" no cristal é menor que o "gap" no "cluster".

Nota-se que mesmo para um "cluster" de 3 camadas (27 átomos) ainda estamos longe da situação de um cristal real. Durante a autoconsistência verificamos que os níveis de energia praticamente não dependem do tamanho do "cluster"; então, o que deve estar acontecendo é que na autoconsistência, para cada "cluster", o potencial se ajusta de tal maneira a produzir níveis de energia corretos. Se isto acontece, necessariamente os potenciais dos "clusters" diferentes são diferentes e diferentes do potencial do cristal.

APÊNDICE A-1

No método SCF- $X\alpha$ resolvemos a equação

$$[-\nabla^2 + V(r)]\psi_{n\ell m}(\vec{r}) = E\psi_{n\ell m} \quad (\text{A1-1})$$

para determinar os autovalores de energia da hamiltoniana de um elétron.

Os autoestados são classificados de acordo com o grupo de simetria do "cluster".

No caso de "clusters" de materiais iônicos, é razoável pensar que as autofunções $\psi_{n\ell m}(\vec{r})$ são localizadas em torno dos átomos e podem ser expressas como combinações lineares de funções do tipo atômicas, que, no caso do NaCl, são orbitais apenas do tipo s ou p.

O problema de interesse aqui é saber como os níveis de energia atômicos são quebrados pelo campo da "molécula", que é de simetria O_h . Isto é resolvido descobrindo-se como as representações dos orbitais atômicos se decompõem nas representações irredutíveis de O_h . Para isto, podemos aplicar as regras gerais de Teoria de Grupos, que se encontram num grande número de publicações^{35,36}.

Vamos ver quais são as contribuições das várias camadas de um "cluster" com simetria O_h ao número de níveis de energia.

a) Átomo Central

O caracter para uma rotação R_ϕ em torno do eixo z na representação ℓ é:

$$\chi_\ell(R_\phi) = \sum_{m=-\ell}^{\ell} e^{im\phi} = \text{sen}(\ell+1/2)\phi / \text{sen}(\phi/2) \quad (\text{A1-2})$$

E se as operações R incluem a inversão, devemos multiplicar $\chi_{\ell}(R_{\phi})$ por $(-1)^{\ell}$.

Com isto, podemos calcular imediatamente os caracteres das operações R de O_h correspondentes às representações S_{central} e P_{central} , que têm $\ell=0$ e $\ell=1$, respectivamente. O resultado é:

	E	$3C_4^2$	$8C_3$	$6JC_4$	$6JC_2$	J	$3JC_4^2$	$8JC_3$	$6C_4$	$6C_2$
S_{central}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
P_{central}	3	-1	0	-1	1	-3	1	0	1	-1

Agora, usando a relação

$$a_{\nu} = (1/G) \sum_R \chi_{\nu}(R) \chi_R(R) \quad (\text{A1-3})$$

podemos descobrir quantas vezes a representação Γ_{ν} do grupo de simetria do "cluster" (O_h), de G elementos, está contida na representação do grupo de rotação (orbitais).

Considerando a tabela de caracteres de O_h (Tabela A1-1), notamos imediatamente que $S_{\text{central}} \equiv \Gamma_1$ e $P_{\text{central}} \equiv \Gamma_{15}$.

b) Átomos das Camadas

Tomemos a primeira camada do "cluster" e chamemos S_1 e P_1 às representações dos orbitais s e p, respectivamente.

As funções de onda centradas nos átomos são do tipo $\psi_{\ell,m}(\vec{r}-\vec{r}_n)$, onde \vec{r}_n indica a posição do centro de um dos seis átomos da primeira camada.

TABELA A1-1. Tabela de caracteres do grupo O_h .

	E	$3C_4$	$8C_3$	$6JC_4$	$6JC_2$	J	$3JC_4^2$	$8JC_3$	$6C_4$	$6C_2$
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
Γ_{12}	2	2	-1	0	0	2	2	-1	0	0
$\Gamma_{15'}$	3	-1	0	1	-1	3	-1	0	1	-1
$\Gamma_{25'}$	3	-1	0	-1	1	3	-1	0	-1	1
$\Gamma_{2'}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
$\Gamma_{1'}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
$\Gamma_{12'}$	2	2	-1	0	0	-2	-2	1	0	0
Γ_{25}	3	-1	0	1	-1	-3	1	0	-1	1
Γ_{15}	3	-1	0	-1	1	-3	1	0	1	-1

Temos:

$$R\psi_{\ell,m}(\vec{r}-\vec{r}_n) = \psi_{\ell,m}[R^{-1}\vec{r}-\vec{r}_n] = \psi_{\ell,m}[R^{-1}(\vec{r}-R\vec{r}_n)]$$

$$\text{Chamando } \vec{r}_{Rn} = R\vec{r}_n:$$

$$R\psi_{\ell,m}(\vec{r}-\vec{r}_n) = \psi_{\ell,m}[R^{-1}(\vec{r}-\vec{r}_{Rn})] = \sum_{m'} D_{m'm}^{(\ell)}(R) \psi_{\ell,m}(\vec{r}-\vec{r}_{Rn})$$

(A1-4)

$$\text{O traço é } \chi_{\ell,s}(R) = \sum_{n,m} \mathcal{D}_{m,n;m,n}(R) \text{ onde}$$

$$R\psi_{\ell,m}(\vec{r}-\vec{r}_n) = \sum_{m',n'} \mathcal{D}_{m',n';mn} \psi_{\ell,m'}(\vec{r}-\vec{r}_{n'})$$

(A1-5)

Comparando-se (A1-4) e (A1-5), nota-se que:

$$\phi_{m'n';mn} = D_{m'n}^{(\ell)}(R) \delta_{n',Rn} \quad \text{ou}$$

$$\chi_{\ell,s}(R) = \sum_m D_{mm}^{(\ell)}(R) \sum_n \delta_{n,Rn}$$

Vemos que $\sum_m D_{mm}^{(\ell)}(R) = \chi_{\ell}(R)$, isto é, o traço que se obtém como se as funções estivessem centradas na origem e $\sum_n \delta_{n,Rn}$ = número de átomos que se mantiveram invariantes pela operação R de O_h .

Como $\chi_0(R) = 1$, segue que $\chi_{0,s}(R) = \sum_n \delta_{n,Rn}$ e, então:

$$\chi_{\ell,s}(R) = \chi_{\ell}(R) \chi_{0,s}(R) \quad (\text{A1-6})$$

Com a relação (A1-6) podemos calcular os caracteres para as representações S_1 e P_1 . Eles são:

	E	$3C_4^2$	$8C_3$	$6JC_4$	$6JC_2$	J	$3JC_4^2$	$8JC_3$	$6C_4$	$6C_2$
S_1	6	2	0	0	2	0	4	0	2	0
$P_1 = S_1 \times P_0$	18	-2	0	0	2	0	4	0	2	0

Usando novamente a relação (A1-3), concluímos que:

$$S_1 \equiv \Gamma_1 + \Gamma_{12} + \Gamma_{15}$$

$$P_1 \equiv \Gamma_1 + \Gamma_{12} + \Gamma_{15'} + \Gamma_{25'} + \Gamma_{25} + 2\Gamma_{15}$$

Chamando S_2 , P_2 e S_3 , P_3 às representações dos orbitais s e p da 2a. e 3a. camadas, respectivamente, podemos calcular seus caracteres de maneira análoga à 1a. camada. Usando novamente a regra de decomposição, chegamos a:

$$S_2 \equiv \Gamma_1 + \Gamma_{12} + \Gamma_{15} + \Gamma_{25} + \Gamma_{25'}$$

$$P_2 \equiv \Gamma_1 + \Gamma_2 + 2\Gamma_{12} + \Gamma_{12'} + \Gamma_{2'} + 3\Gamma_{15} + 2\Gamma_{15'} + 2\Gamma_{25} + 2\Gamma_{25'}$$

$$S_3 \equiv \Gamma_1 + \Gamma_{2'} + \Gamma_{15} + \Gamma_{25'}$$

$$P_3 \equiv \Gamma_1 + \Gamma_{2'} + \Gamma_{12} + \Gamma_{12'} + 2\Gamma_{15} + \Gamma_{15'} + \Gamma_{25} + 2\Gamma_{25'}$$

Então, no nosso caso (onde apenas os elétrons do cloro são liberados na autoconsistência) notamos que:

a) O "cluster" $1Na^+6Cl^-12Na^+8Cl^-$ tem 24 níveis de valência populados, correspondendo aos orbitais Cl 3s e Cl 3p da primeira e da terceira camadas;

b) O "cluster" $1Cl^-6Na^+12Cl^-8Na^+$ tem 22 níveis de valência populados, correspondendo aos mesmos orbitais da camada central e da segunda camada;

c) O "cluster" $1Cl^-6Na^+$ tem apenas 2 níveis de valência ocupados.

Convém lembrar que este tipo de análise serve para identificar níveis de energia de valência, no caso de ligações iônicas, e níveis de "core", em qualquer caso. Quanto aos níveis de "core", pode acontecer o caso em que o campo da molécula ("cluster") não quebre um nível, por exemplo, como P_1 , nos 7 níveis correspondentes às seis representações irredutíveis de O_h (notar que Γ_{15} aparece duas vezes). Em termos do programa atual do método SCF- $X\alpha$, os dois níveis Γ_{15} não seriam detectados, porque o determinante tem um zero duplo correspondendo à energia destes estados e o programa só detecta níveis quando o determinante muda de sinal.

BIBLIOGRAFIA

1. D.W. Roessler, W.C. Walker, Phys. Rev. 166, 599 (1968).
2. G. Baldini, G. Bosachi, Phys. Rev. 166, 863 (1968).
3. G. Gout, F. Pradal, J. Phys. Chem. Solids 29, 581 (1968).
4. A.B. Kunz, Phys. Rev. 175, 1147 (1968).
5. L.J. Page, F.H. Hygh, Phys. Rev. B1, 3472 (1970).
6. T.D. Clark, K.L. Kliewer, Phys. Letters, 27A, 167 (1968).
7. R.T. Poole, J. Liesegang, R.C.G. Leckey, J.G. Jenkin, Phys. Rev. B11, 5190 (1975).
8. R.T. Poole, J.G. Jenkin, J. Liesegang, R.C.G. Leckey, Phys. Rev. B11, 5179 (1975).
9. K.H. Johnson, J. Chem. Phys. 45, 3088 (1966).
10. K.H. Johnson, Int. Jour. Quantum Chem. 25, 233 (1968).
11. J.C. Slater, K.H. Johnson, Phys. Rev. B5, 844 (1972).
12. K.H. Johnson, in "Advances in Quantum Chemistry", vol.7, New York, pg. 143 (1973).
13. L.A. Hermstreet, Phys. Rev. 11B, 2260 (1975).
14. L.A. Hermstreet, Phys. Rev. 12B, 1212 (1975).
15. Bo G. Cartling, J. Phys. C.: Solid St. Physics 8, 3171 (1975).
16. D.R. Salahub, R.P. Messmer, Phys. Rev. B16, 2526 (1977).
17. A. Fazzio, J.R. Leite, A.C. Pavão, M.L. Siqueira, J. Phys. C.: Solid State Phys. 11, L175 (1978).
18. L.G. Ferreira, A. Agostinho, D. Lida, Phys. Rev. B14, 354 (1976).

19. N.H. March, "Electrons in Crystalline Solids", Int. Atomic Energy Agency (1973).
20. J.C. Slater, J. Chem. Phys. 228, 435 (1965).
21. K. Schwarz, Phys. Rev. B5, 2468 (1972).
22. K. Schwarz, Theor. Chem. Acta (Bul.) 34, 225 (1974).
23. E. Butkov, in "Mathematical Physics", Add. Wesley (1973).
24. K.H. Johnson, "Scattered Wave Theory of the Chemical Bond", Adv. Quantum Chem., vol. 7 (1973).
25. M.P. Tosi, Solid State Phys. 16, 1 (1964).
26. R.W.G. Wyckoff, "Crystal Structures", J. Wiley & Sons (1965).
27. L.G. Ferreira, H. Closs, L.M. Brescansin, N.J. Parada, artigo submetido ao Int. J. Quantum Chemistry (1978).
28. J. Korringa, Physica 13, 392 (1947).
29. W. Kohn, N. Rostoker, Phys. Rev. 94, 1111 (1954).
30. L.G. Ferreira, J.R. Pereira, D. Lida, A.A. Neto, J. Phys. C 7, 1076 (1974).
31. J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 151 (1937).
32. T. Loucks, "Augmented Plane Wave Method", W.A. Benjamin, Inc. - New York (1967).
33. Caio M.C. de Castilho, Tese de Mestrado, Unicamp (1976).
34. A. Fazzio, Tese de Doutorado, USP (1978).
35. V. Heine, "Group Theory in Quantum Mechanics", Pergamon Press, N.York (1960)..
36. J. Cornwell, "Group Theory and Electronic Energy Bands in Solids", N. Holland (1969).